ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE

Jules Moutier

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

Digitized by Google

10.8.16

ÉLÉMENTS

DE

THERMODYNAMIQUE,

PAR

J. MOUTIER,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

BIBLIOTECA NAZIONALE · FIRENZE ·

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1872

Digitized by Google

Digitized by Google

Le but de ce petit écrit est de répandre, sous une forme élémentaire, les principes d'une science qui intéresse à la fois l'étude des phénomènes naturels et l'art de l'ingénieur.

On a mis à profit, outre les Mémoires originaux disséminés dans les Recueils périodiques et qui seront indiqués successivement, les Ouvrages spéciaux dont notre littérature scientifique s'est enrichie dans ces dernières années :

1862. E. Verdet, *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, présenté à la Société Chimique. Hachette, 1863.

— G.-A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*. Mallet-Bachelier.

1864. J. Tyndall, *La chaleur considérée comme un mode de mouvement*, traduction de M. l'abbé Moigno. Étienne Giraud.

1865. G.-A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale*, 2e édition. Gauthier-Villars.

— P. de Saint-Robert, *Principes de Thermodynamique*. Turin, J. Cassone et Cie.

1867. C. Combes, *Exposé des principes de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications principales*. Gauthier-Villars.

1868. E. Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par Prudhon et Violle, t. I. Victor Masson.

— R. Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduite par F. Folie (1re partie). Eugène Lacroix.

Digitized by Google

1869. R. Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur,* traduite par F. Folie (2e partie). Eugène Lacroix.

— G. Zeuner, *Théorie mécanique de la chaleur avec ses applications aux machines*, traduite par MM. Arnthal et A. Cazin. Gauthier-Villars.

— Reech, *Théorie des machines motrices et des effets mécaniques de la chaleur*. Eugène Lacroix.

— C. Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars.

— A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars.

— H. Helmholtz, *Mémoire sur la conservation de la force,* traduit par L. Pérard. Victor Masson.

1870. E. Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par Prudhon et Violle, t. II, 1er fascicule.

— P.-G. Tait, *Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur*, traduite par MM. l'abbé Moigno et A. Le Cyre. Gauthier-Villars.

On trouvera dans les Ouvrages de MM. Hirn (1re édition) et de Saint-Robert, et dans le *Rapport sur les progrès de la Thermodynamique en France*, publié en 1867 par M. Bertin, la liste des principaux écrits relatifs à la Thermodynamique.

Digitized by Google

ÉLÉMENTS

DE

THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

PRÉLIMINAIRES.

I. — Équivalent mécanique de la chaleur.

On doit à Rumford, qui dirigeait à la fin du siècle dernier l'atelier de forage des canons à l'arsenal de Munich, les premières expériences sur la relation qui existe entre le travail dépensé et la quantité de chaleur produite par ce travail.

En 1842, dans un Mémoire demeuré célèbre [1], M. J.-R. Mayer appela de nouveau l'attention sur cette importante question et indiqua très-clairement le but à atteindre :

« Il faut que nous déterminions la hauteur à laquelle on doit élever un certain poids, pour que le travail qu'il peut produire en tombant soit équivalent à l'échauffement d'un égal poids d'eau, de zéro à 1 degré centigrade [2]. »

M. Mayer évalua cette hauteur à 365 mètres, en s'appuyant

---

(1) *Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*Annales de MM. Wöhler et Leibig*, mai 1842).

(2) G. Zeuner : *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 15.

sur les propriétés des gaz et en se servant des données expérimentales qui avaient cours à cette époque [1].

Depuis, des expériences nombreuses et variées, dues principalement à MM. Joule, Colding, Hirn et Favre, ont montré que l'évaluation primitive de M. Mayer était trop faible. Le nombre 425, qui a été adopté par la plupart des auteurs qui ont écrit sur la Thermodynamique, diffère extrêmement peu de la moyenne fournie par les expérience sprécises et concordantes de M. Joule [2].

Si l'on prend pour unité de chaleur ou *calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade la température d'un kilogramme d'eau primitivement à zéro, et pour unité de travail ou *kilogrammètre* le travail effectué dans la chute d'un kilogramme tombant d'une hauteur égale à 1 mètre, un travail de S kilogrammètres équivaut à un nombre de calories égal à $\frac{S}{425}$; de sorte que la quantité de chaleur Q qui correspond à un travail de S kilogrammètres a pour expression

$$Q = \frac{S}{425}.$$

Ce nombre 425 est appelé l'*équivalent mécanique de la chaleur;* nous le représenterons dorénavant par E.

Réciproquement, à la quantité de chaleur Q évaluée en calories correspond en kilogrammètres un travail

$$S = 425Q.$$

L'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur $\frac{1}{425} = \frac{1}{E}$ est appelé l'*équivalent calorifique du travail;* nous le représenterons dorénavant par A.

Il résulte de la notion fondamentale de l'équivalent mécanique de la chaleur que, si l'effet calorifique est le seul qui accompagne la production d'un phénomène, le travail effectué par les forces

---

(1) *Voir plus loin*, chap. II, V.

(2) *Transactions philosophiques*, 1850, p. 61.

mises en jeu fournit une mesure immédiate de l'effet thermique obtenu. Cette conséquence a été particulièrement développée par M. Helmholtz dans un important Mémoire [1] qui a jeté une vive lumière sur les phénomènes de l'électricité et du magnétisme [2].

II. — Travail externe et travail interne.

Lorsqu'un corps solide, liquide ou gazeux éprouve des transformations par l'effet de la chaleur, il y a lieu de distinguer, avec M. Clausius [3], le *travail externe* et le *travail interne*.

Supposons, par exemple, qu'un corps augmente de volume. Désignons par p la pression extérieure, évaluée en kilogrammes, qui s'exerce sur la surface d'un mètre carré, par ω un élément superficiel évalué en mètres carrés; la pression extérieure qui s'exerce sur l'élement ω pris à la surface du corps est égale à $p\omega$ kilogrammes. Appelons h un déplacement infiniment petit effectué dans la direction normale à l'élément, et estimé en mètres; le travail effectué par le déplacement de la pression élémentaire est $p\omega h$. La somme des travaux analogues pour la surface entière du corps est

$$\Sigma p\omega h = p\Sigma\omega h,$$

si l'on suppose la pression extérieure uniforme dans toute l'étendue du corps, ce qui est le cas ordinaire. Or $\Sigma\omega h$ représente

---

(1) *Mémoire sur la conservation de la force*, 1847.

(2) On peut citer comme exemple de ces applications fécondes l'explication donnée par M. Helmholtz des résultats obtenus antérieurement par M. Riess, relativement aux effets calorifiques produits par la décharge de la bouteille de Leyde. La théorie de M. Helmholtz a été développée plus tard par M. Clausius (*Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire X); elle a été reproduite, sous forme élémentaire, dans les *Nouvelles Annales de Mathématiques*, t. IX; 1870.

(3) *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I; 1850.

l'accroissement de volume dv qu'éprouve le corps considéré; le travail externe effectué est donc

$$p\,dv$$

pour une dilatation infiniment petite.

En général, si le volume passe de la valeur v_0 à une valeur v_1, supérieure à la première, l'expression du travail externe est

$$\int_{v_0}^{v_1} p\,dv.$$

Si la pression extérieure demeure constante pendant le changement de volume, le travail externe a pour valeur

$$p(v_1 - v_0).$$

Si la pression extérieure varie pendant la transformation, le travail externe sera déterminé si l'on connaît la relation qui existe entre p et v. Prenons comme exemple le travail externe effectué dans l'expansion d'un gaz qui suit la loi de Mariotte et qui est, en outre, maintenu à une température constante. Dans ce cas, le produit pv est constant,

$$pv = p_0 v_0,$$

p_0 étant la pression initiale qui correspond au volume v_0.

Le travail externe est alors

$$(1) \qquad \int_{v_0}^{v_1} p\,dv = p_0 v_0 \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v} = p_0 v_0 \log\left(\frac{v_1}{v_0}\right),$$

log désignant un logarithme népérien.

Ces diverses expressions du travail externe se rapportent au kilogrammètre; en multipliant chacune d'elles par l'équivalent calorifique du travail A, on obtiendra immédiatement en calories la chaleur dépensée pour produire le déplacement de la pression extérieure. Il est clair que si le corps diminue de volume, l'ex-

pression du travail externe reste la même; elle correspond alors à un dégagement de chaleur.

Si l'évaluation du travail externe n'offre pas, en général, de difficultés, il est loin d'en être de même pour le travail interne.

On se représente ordinairement un corps comme un assemblage de parties très-petites, atomes ou molécules, de forme inconnue, et maintenues dans leur position d'équilibre par des forces qui leur sont directement appliquées, de telle sorte que chacune des parties ne puisse changer de position par rapport aux autres sans dépense de travail. Si l'on considère deux états successifs d'un même corps caractérisés par un arrangement différent des molécules, pour produire le changement de disposition des molécules, il faut dépenser un certain travail, que l'on appelle le *travail interne*. L'évaluation directe de ce travail intérieur dépendrait du mode de déplacement de chaque molécule, de sa forme, de la grandeur et de la direction des forces qui lui sont appliquées, toutes choses que nous ignorons d'une manière absolue; mais une pareille évaluation, impossible dans l'état actuel de la science, n'est d'ailleurs nullement nécessaire, comme on le verra bientôt.

Il est toutefois une remarque à faire, à propos du travail intérieur, au sujet des expériences directes qui ont conduit à la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. Dans ces expériences, le travail dépensé est employé, en général, de deux manières différentes : une partie a pour effet d'échauffer les corps soumis à l'expérience; une autre partie est absorbée en travail intérieur, et, comme ce dernier travail échappe ordinairement à toute évaluation directe, il y a évidemment avantage à disposer l'expérience de manière que ce travail intérieur soit insensible. Cette condition est particulièrement remplie dans les expériences de M. Joule relatives aux frottements des métaux contre les liquides.

III. — Expression générale de la quantité de chaleur relative a une transformation élémentaire [1].

Si l'on considère un corps dont le poids soit égal à 1 kilogramme, le volume v de ce corps ou son volume spécifique [2] dépend de la pression extérieure p et de la température t, de sorte qu'il existe entre les trois variables v, p, t une relation inconnue dans l'état actuel de la science pour la plupart des corps; on connaît seulement cette relation dans le cas des gaz qui suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Dans l'étude des transformations que le corps peut éprouver, on peut prendre pour variables indépendantes deux des trois quantités p, v, t, et l'on obtient alors trois expressions différentes de la quantité de chaleur dQ nécessaire pour effectuer une transformation élémentaire, c'est-à-dire pour passer des valeurs p, v, t aux valeurs infiniment voisines $p + dp$, $v + dv$, $t + dt$.

1° t et v sont les variables indépendantes.

Supposons que l'on échauffe un corps dont le poids soit toujours égal à l'unité, sous le même volume v, de manière à porter la température de t_0 à t, on dépense une certaine quantité de chaleur q; pour élever la température de t_0 à $t + dt$, le volume restant invariable, on dépense une quantité de chaleur $q + dq$.

Le rapport

$$\frac{dq}{dt} = c$$

---

(1) *Consulter*, pour la fin de ce chapitre, Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire IX.

(2) On appelle habituellement *poids spécifique* d'un corps le poids de l'unité de volume de ce corps; de même on appelle *volume spécifique* d'un corps le volume de l'unité de poids du corps. On l'a déjà dit, l'unité de poids sera toujours le kilogramme.

Digitized by Google

est appelé la chaleur spécifique du corps sous le volume constant v à la température t, ou, par abréviation, la *chaleur spécifique sous volume constant*.

Supposons, d'autre part, que l'on maintienne le corps à la température t, et que le volume du corps s'accroisse en passant de la valeur v_0 à la valeur v; soit q_1 la quantité de chaleur dépensée pour effectuer cette transformation. Pour faire passer le volume de la valeur primitive v_0 à la valeur $v + dv$, la température restant constamment égale à t, il faut dépenser la quantité de chaleur $q_1 + dq_1$. Le rapport

$$\frac{dq_1}{dv} = l$$

est appelé la chaleur latente de dilatation à la température t sous le volume v, ou, par abréviation, la *chaleur latente de dilatation*, ou, plus simplement encore, la *chaleur de dilatation* [1].

Les deux coefficients c et l dépendent de l'état du corps, c'est-à-dire des deux variables t et v; de sorte que si la température t et le volume v varient, les deux coefficients c et l varient également. Mais à des variations infiniment petites de la température ou du volume correspondent des variations également infiniment petites des deux coefficients c et l, de sorte que si le corps éprouve la transformation élémentaire caractérisée par dt et dv, la quantité de chaleur dQ nécessaire pour effectuer cette transformation est, en négligeant les infiniment petits du second

---

[1] L'expression de *chaleur latente* en général, qui a pour origine l'ancienne hypothèse du calorique, a été l'objet de justes critiques et doit disparaître du langage. Quelle que soit la manière de concevoir les phénomènes thermiques, l'ancienne *chaleur latente* des physiciens est le *prix* en chaleur du travail nécessaire pour changer l'état d'agrégation d'un corps et amener les molécules dans une position nouvelle, lorsque le corps se dilate ou se contracte sans changer d'état ou lorsque le corps change d'état physique.

ordre,

$$(2) \qquad dQ = l\,dv + c\,dt.$$

2° t et p sont les variables indépendantes.

Sans qu'il soit nécessaire de répéter les raisonnements qui précèdent, dQ peut se représenter par la relation

$$(3) \qquad dQ = C\,dt + h\,dp.$$

C est la chaleur spécifique sous la pression constante p et à la température t, ou plus simplement la *chaleur spécifique sous pression constante*. Le coefficient h, qui n'a pas reçu jusqu'à présent de nom particulier, est également une fonction des deux variables t et p.

3° v et p sont les deux variables indépendantes:

La quantité de chaleur dQ, relative à une transformation élémentaire, peut se représenter par

$$(4) \qquad dQ = \lambda\,dv + k\,dp.$$

Les deux coefficients λ et k sont des fonctions de p et de v; ils n'ont pas reçu de noms particuliers.

IV. — Relations entre les six coefficients l, c, C, h, λ, k et $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$.

Les six coefficients l, c, C, h, λ, k, correspondent à un état du corps défini par deux des trois variables p, v, t; il existe entre ces six coefficients des relations qui sont la conséquence même du changement de variables.

1° Pour passer du premier système de variables au second, il suffit de remarquer que v étant une fonction de p et de t,

$$dv = \frac{dv}{dt}\,dt + \frac{dv}{dp}\,dp.$$

Si l'on reporte cette valeur dans l'expression (2), on a

$$dQ = \left(c + l\frac{dv}{dt}\right) dt + l\frac{dv}{dp} dp.$$

Cette valeur étant identique à la valeur fournie par la relation (3), et les deux variables t et p étant indépendantes l'une de l'autre, on en conclut immédiatement

$$(5) \qquad C = c + l\frac{dv}{dt},$$

$$(6) \qquad h = l\frac{dv}{dp}.$$

2° Pour passer du premier système de variables au troisième, il suffit de remplacer, dans l'expression (2), dt par

$$\frac{dt}{dv} dv + \frac{dt}{dp} dp,$$

et d'identifier la valeur de dQ ainsi obtenue avec celle que donne l'équation (4). On obtient ainsi

$$(7) \qquad \lambda = l + c\frac{dt}{dv},$$

$$(8) \qquad k = c\frac{dt}{dp}.$$

V. — Relation entre les trois coefficients $\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt}, \frac{dv}{dp}$.

Le premier de ces coefficients, $\frac{dv}{dt}$, représente la limite du rapport de l'accroissement du volume de l'unité de poids à l'accroissement de température, lorsque ce dernier tend vers zéro,

la pression extérieure p étant supposée constante. Les deux autres coefficients, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, ont des significations analogues; $\frac{dp}{dt}$ se rapporte au volume constant v, $\frac{dv}{dp}$ à la température constante t.

Ces trois coefficients sont les inverses des trois autres coefficients $\frac{dt}{dv}$, $\frac{dt}{dp}$, $\frac{dp}{dv}$, qui se rapportent, le premier à la pression constante p, le second au volume constant v, et le troisième à la température constante t.

Il existe une relation particulière entre les trois coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$. Considérons, en effet, la température t comme une fonction de p et de v; en général,

$$dt = \frac{dt}{dv}\,dv + \frac{dt}{dp}\,dp.$$

Si l'on suppose, en particulier, la température invariable, $dt = 0$,

$$\frac{dt}{dv}\,dv + \frac{dt}{dp}\,dp = 0.$$

Cette équation fait connaître, en fonction de $\frac{dt}{dv}$, $\frac{dt}{dp}$, ou, ce qui est la même chose, de leurs inverses, la variation de volume dv qui correspond à un accroissement de pression dp; de sorte que le coefficient $\frac{dv}{dp}$, dont il vient d'être question, a pour valeur

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{dt}{dp}}{\frac{dt}{dv}},$$

ou bien

$$(9) \qquad \frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dp}{dt}} = -\frac{dv}{dt}\,\frac{dt}{dp}\,(^1).$$

VI. — Données expérimentales relatives a ces coefficients.

Des six coefficients l, c, C, h, λ, k, un seul, la chaleur spécifique à pression constante C, est jusqu'à présent accessible à l'expérience directe. On doit à M. Regnault des déterminations précises de la chaleur spécifique sous pression constante pour un grand nombre de corps à l'état liquide, solide ou gazeux; les résultats, qui se trouvent reproduits dans les traités de Physique, ont une importance capitale au point de vue de la Thermodynamique.

Les données expérimentales relatives aux trois coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$ diffèrent suivant qu'il s'agit des gaz, des liquides ou des solides.

1° *Gaz.* — Si l'on représente par α le coefficient moyen de dilatation d'un gaz entre zéro et la température t sous la pression constante p, par v_0 et v les volumes occupés par une

---

(1) Cette relation se présentera souvent; il est aisé de la retenir *symboliquement*. Il suffit d'écrire l'identité

$$\frac{v}{p} = \frac{v}{t} \times \frac{t}{p},$$

de mettre le signe d devant chacune des variables et de changer le signe de l'un des deux membres.

masse constante de gaz à ces deux températures et sous la pression p,

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

$$(10) \qquad \frac{dv}{dt} = v_0 \alpha = v \frac{\alpha}{1 + \alpha t}.$$

Sous la pression de l'atmosphère entre zéro et 100 degrés, M. Regnault a obtenu pour α les valeurs suivantes :

Hydrogène.....	0,003661
Air.....	3670
Oxyde de carbone.....	3669
Acide carbonique.....	3710
Protoxyde d'azote.....	3719
Acide sulfureux.....	3903
Cyanogène.....	3877

Le coefficient de dilatation sous pression constante est sensiblement le même pour l'hydrogène entre les mêmes limites de température zéro et 100 degrés lorsque le gaz est pris sous la pression de 4 atmosphères. Pour l'air, ce coefficient a pour valeur 0,003650 sous la pression de 380 millimètres de mercure, et 0,003696 sous la pression de 2620 millimètres ; pour l'acide carbonique et l'acide sulfureux, le coefficient augmente beaucoup plus rapidement avec la pression.

Si l'on représente par α' le coefficient moyen de dilatation d'un gaz entre zéro et la température t sous le volume constant v, par p_0 et p les pressions supportées par une masse constante de gaz à ces deux températures, sous le même volume v,

$$p = p_0(1 + \alpha' t),$$

$$(11) \qquad \frac{dp}{dt} = p_0 \alpha' = p \frac{\alpha'}{1 + \alpha' t}.$$

Entre zéro et 100 degrés, la pression initiale étant celle de

l'atmosphère, M. Regnault a obtenu les valeurs suivantes :

Hydrogène.....	0,003667
Air.....	3665
Azote.....	3668
Oxyde de carbone.....	3667
Acide carbonique.....	3688
Protoxyde d'azote.....	3676
Acide sulfureux.....	3845
Cyanogène.....	3829

Ce coefficient augmente avec la pression dans le cas de l'air, et d'une manière plus sensible encore pour l'acide sulfureux.

La pression initiale étant celle de l'atmosphère, ce coefficient est sensiblement constant entre zéro et 325 degrés pour l'hydrogène et l'acide carbonique; il diminue au contraire d'une manière sensible dans le cas de l'acide sulfureux.

On doit également à M. Regnault des expériences très-étendues sur la compressibilité des gaz à température constante; les formules empiriques données par M. Regnault permettent de calculer le rapport $\frac{dv}{dp}$ pour l'hydrogène, l'air, l'azote et l'acide carbonique, à la température à laquelle se rapportent les formules empiriques; mais il sera plus commode dans la suite de déduire ce coefficient de la relation (9).

Si l'on remplace $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ au moyen des relations (10) et (11),

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p}\frac{\alpha}{\alpha'}\frac{1+\alpha' t}{1+\alpha t}. \tag{12}$$

Cette dernière relation donne lieu à une remarque. Si la pression s'accroît de dp, la variation de volume $d_1 v$ qu'éprouverait le gaz, s'il suivait la loi de Mariotte, si le produit pv était constant, serait

$$d_1 v = -\frac{v}{p}\,dp.$$

Par suite,

$$dv = \frac{\frac{1}{\alpha'} + t}{\frac{1}{\alpha} + t} d_1 v.$$

On voit que dv est supérieur, égal ou inférieur à $d_1 v$, suivant que α est lui-même supérieur, égal ou inférieur à α'. Dans le premier cas, le gaz est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte; cela a lieu pour l'air, l'azote, l'acide carbonique, les gaz en général. Dans le dernier cas au contraire, le gaz est moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte; c'est ce qui a lieu pour l'hydrogène. Les expériences de M. Regnault sur la dilatation des gaz conduisent au même résultat que les expériences directes sur la compressibilité des gaz à température constante; il suffit de consulter les tableaux relatifs aux deux coefficients de dilatation des gaz α et α' pour voir immédiatement dans quel sens un gaz s'écarte de la loi de Mariotte et pour apprécier l'étendue des écarts.

2° *Liquides.* — Le coefficient $\frac{dv}{dt}$ se trouve également déterminé par l'expérience pour un grand nombre de liquides.

Le coefficient $\frac{dv}{dp}$ peut se déduire des expériences relatives à la compressibilité des liquides; si l'on appelle β la diminution de l'unité de volume du liquide pour un excès de pression égal à l'unité de poids, la pression étant rapportée toujours à l'unité de surface,

$$-\frac{dv}{v\,dp} = \beta,$$

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v. \tag{13}$$

Généralement on trouve dans les tables le coefficient de compressibilité par atmosphère; la valeur de β se déduit de ce der-

nier nombre en le divisant par 10 333, qui représente en kilogrammes la pression exercée par l'atmosphère sur 1 mètre carré.

Le coefficient de compressibilité des liquides n'est pas connu avec une grande exactitude. On mesure, en effet, le coefficient de compressibilité apparente du liquide; il faut y ajouter le coefficient de l'enveloppe pour avoir le coefficient de compressibilité absolue du liquide, mais il existe encore une grande incertitude relativement à la valeur du coefficient de compressibilité des solides.

Si l'on écarte cette difficulté, la connaissance des deux coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, jointe à la relation (9), conduit immédiatement à la valeur de $\frac{dp}{dt}$:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{v_0 \alpha}{v \beta}. \tag{14}$$

3° *Solides.* — La valeur de $\frac{dv}{dt}$ est encore donnée par l'expérience directe, de même que pour les gaz et les liquides. Les deux coefficients $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, ne peuvent pas être mesurés directement; mais cependant le dernier, $\frac{dv}{dp}$, peut s'obtenir indirectement au moyen de l'expérience, en faisant usage des formules générales de l'élasticité.

Si l'on suppose un prisme étiré dans le sens de la longueur par une force égale à l'unité de poids et répartie sur l'unité de surface, l'allongement de l'unité de longueur prise sur une des arêtes du prisme est, d'après les relations de M. Lamé [1],

$$c = \frac{1 + \frac{\lambda}{\mu}}{3\lambda + 2\mu},$$

---

[1] *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, p. 75.

λ, μ étant des paramètres relatifs à la substance du prisme. En même temps, le prisme éprouve une contraction transversale ; la diminution de l'unité de longueur dans une section transversale est

$$a = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\mu}\frac{1}{3\lambda + 2\mu}.$$

La diminution de l'unité de surface d'une section transversale est par conséquent $2a$, et l'accroissement de l'unité de volume du prisme est

$$\theta = c - 2a = \frac{1}{3\lambda + 2\mu}.$$

Si l'on suppose au contraire le prisme comprimé uniformément sur toute sa surface, la diminution de l'unité de volume pour une pression égale à l'unité et relative à l'unité de surface est

$$\mathcal{C} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} = 3\theta.$$

L'expérience permet de déterminer aisément c ; mais, comme on ne connaît *à priori* aucune relation entre les deux paramètres λ et μ, il n'est pas possible de déduire de la mesure seule de c la valeur de $\mathcal{C}$. M. de Saint-Venant a démontré, il est vrai, que, dans les corps *parfaitement isotropes*, $\lambda = \mu$; mais l'expérience seule permet de reconnaître les corps qui jouissent de l'isotropie parfaite. Les expériences de Cagniard-Latour sur la contraction transversale des fils métalliques étirés l'avaient conduit à cette relation $\lambda = \mu$; d'autres expériences de Wertheim sur la variation de volume intérieur de tubes en laiton ou en cristal étirés dans le sens de leur longueur l'avaient conduit, au contraire, à la relation $\lambda = 2\mu$. Les expériences de M. Kirchhoff sur la torsion et la flexion de barres d'acier trempé, les expériences de M. Cornu sur la glace de Saint-Gobain, exécutées au moyen d'une méthode optique très-sensible, conduisent pour

ces deux substances à la relation $\lambda = \mu$, caractéristique de l'isotropie parfaite.

Remarque.— Des neuf coefficients l, c, C, h, λ, k, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, il en est quatre, C, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ $\frac{dv}{dp}$, qui peuvent être obtenus par l'expérience, indépendamment de toute considération théorique particulière. En supposant ces quatre derniers coefficients connus, il en reste cinq, l, c, h, λ, k, entre lesquels existent quatre relations, (5), (6), (7) et (8), de sorte qu'en réalité un seul des neuf coefficients considérés primitivement est inconnu. La détermination de l'un de ces coefficients est par conséquent le but à atteindre. On verra bientôt l'importance de cette remarque.

VII. — Chaleur interne.

Les expressions précédentes de la quantité de chaleur nécessaire pour produire une transformation élémentaire (2), (3), (4), sont indépendantes de toute idée préconçue sur la nature de la chaleur et ne supposent aucune liaison entre la chaleur dépensée et le travail effectué.

On a vu précédemment (II) que, lorsqu'un corps se dilate, le travail externe est, en réalité, le seul que l'on puisse estimer *à priori;* le travail interne consomme une certaine quantité de chaleur, et enfin, si l'on regarde la chaleur comme un mode particulier de mouvement, une portion de la chaleur fournie au corps sert à augmenter la force vive du mouvement inconnu qui constitue la chaleur. Pour une transformation élémentaire, le travail extérieur consomme une quantité de chaleur $Ap\,dv$; le travail intérieur et le mouvement auquel on rapporte les phénomènes thermiques consomment une certaine quantité de chaleur dU, telle que

$$dQ = Ap\,dv + dU. \tag{15}$$

U est désigné sous le nom de *chaleur interne*, et cette désignation particulière n'entraîne aucune hypothèse relative à la nature de la chaleur ou à la nature du travail intérieur [1].

En comparant cette dernière expression de dQ aux précédentes, on obtient des relations nouvelles :

---

[1] La fonction U a été introduite dans la thermodynamique en 1850, par M. Clausius (Mémoire I, p. 34), qui s'exprime ainsi au sujet de cette quantité :

« Comme la définition que j'ai donnée de cette grandeur, qu'elle est *la somme de la quantité de chaleur sensible introduite dans le corps et de celle qui a été consommée par le travail intérieur*, est trop longue pour pouvoir servir de dénomination à cette grandeur, différents auteurs ont proposé des noms plus simples. Comme je l'ai déjà dit en note, p. 265, Thomson a fait choix de l'expression *the mechanical energy of a body in a given state* (l'énergie mécanique d'un corps dans un état donné), et Kirchhoff du mot *Wirkungsfunction* (fonction d'activité). En outre, Zeuner dans son ouvrage intitulé : *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie* (Éléments de la théorie mécanique de la chaleur), a nommé cette même quantité U *die innere Wärme des Körpers* (la chaleur intérieure du corps).

» Ce dernier nom ne me semble pas répondre entièrement à la signification de la quantité U, puisque ce n'est qu'une partie de celle-ci qui représente de la chaleur existant réellement comme chaleur dans le corps, c'est-à-dire de la force vive des mouvements moléculaires, tandis que l'autre partie est relative à de la chaleur consommée par le travail intérieur, et qui, par conséquent, n'existe plus comme chaleur. Ce n'est pas à dire que Zeuner ait eu l'intention d'exprimer par ce nom que toute la quantité de chaleur représentée par U existe réellement dans le corps comme chaleur; ce nom, toutefois, pourrait être aisément pris dans ce sens. » (Mémoire VI, p. 294.)

Cette remarque de M. Clausius paraît suffire à éviter toute méprise; nous avons conservé à la quantité U la dénomination qui lui a été donnée par M. Zeuner et qui a été traduite par M. Hirn par l'expression de *chaleur interne* (*Exposition analytique et expérimentale*, 1862, p. 143).

1° t et v sont les variables indépendantes.

Si l'on remplace, dans l'expression précédente, dU par sa valeur,

$$dU = \frac{dU}{dv}\,dv + \frac{dU}{dt}\,dt,$$

et si l'on identifie la nouvelle valeur de dQ à l'expression (2), en remarquant que les deux variables v et t sont indépendantes, on obtient les deux relations

$$(16) \qquad l = Ap + \frac{dU}{dv},$$

$$(17) \qquad c = \frac{dU}{dt}.$$

Les dérivées de l et de c, par rapport aux variables t et v, ont pour valeurs

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt} + \frac{d^2U}{dv\,dt},$$

$$\frac{dc}{dv} = \frac{d^2U}{dt\,dv}.$$

Si l'on retranche membre à membre ces deux dernières équations, en remarquant que $\frac{d^2U}{dv\,dt} = \frac{d^2U}{dt\,dv}$, on a

$$(18) \qquad \frac{dl}{dt} - \frac{dc}{dv} = A\frac{dp}{dt}.$$

Cette relation remarquable, indépendante de la chaleur interne, qui établit une relation entre les trois coefficients l, c, p, a été obtenue pour la première fois par M. Clausius, au moyen d'une autre méthode [1].

2° t et p sont les variables indépendantes.

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, 1850.

Si l'on remplace dU par sa valeur

$$dU = \frac{dU}{dt}\,dt + \frac{dU}{dp}\,dp$$

dans la relation (15), et que l'on identifie la nouvelle expression de dQ avec celle que donne l'équation (3), en remplaçant dans cette dernière équation dv en fonction des deux variables t et p par sa valeur

$$dv = \frac{dv}{dt}\,dt + \frac{dv}{dp}\,dp,$$

on obtient les deux relations

$$(16a) \qquad C = Ap\frac{dv}{dt} + \frac{dU}{dt},$$

$$(17a) \qquad h = Ap\frac{dv}{dp} + \frac{dU}{dp}.$$

On en déduit immédiatement

$$\frac{dC}{dp} = A\frac{dv}{dt} + Ap\frac{d^2v}{dt\,dp} + \frac{d^2U}{dt\,dp},$$

$$\frac{dh}{dt} = Ap\frac{d^2v}{dp\,dt} + \frac{d^2U}{dp\,dt},$$

et en retranchant

$$(18a) \qquad \frac{dC}{dp} - \frac{dh}{dt} = A\frac{dv}{dt}.$$

3° v et p sont les deux variables indépendantes.

En répétant exactement la même série de calculs que précédemment, on obtient sans difficulté les nouvelles relations

$$(16b) \qquad \lambda = Ap + \frac{dU}{dv},$$

$$(17b) \qquad k = \frac{dU}{dp},$$

$$\frac{d\lambda}{dp} = A + \frac{d^2U}{dv\,dp},$$

$$\frac{dk}{dv} = \frac{d^2U}{dp\,dv},$$

(18 *b*) $$\frac{d\lambda}{dp} - \frac{dk}{dv} = A.$$

On verra bientôt l'importance de ces relations générales, dues à M. Clausius [1].

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire IX.

CHAPITRE II.

GAZ PARFAITS.

I. — Travail intérieur dans les gaz.

M. Joule a répété en 1844, au moyen d'une méthode très-précise [1], une ancienne expérience de Gay-Lussac, qui a beaucoup d'importance au point de vue de la théorie des gaz. Deux récipients d'égale capacité, réunis par un tube muni d'un robinet, sont plongés dans l'eau. On a fait le vide dans l'un de ces récipients, et l'on a introduit dans l'autre de l'air sous la pression de 22 atmosphères. Si l'on établit la communication entre les deux récipients, l'expansion du gaz n'est accompagnée d'aucune variation de température de l'eau du calorimètre. Comme le gaz n'accomplit dans cette expérience aucun travail extérieur, il faut conclure qu'il n'y a pas eu de chaleur *consommée en travail intérieur*, ou au moins que la chaleur qui a pu être consommée en travail intérieur est assez faible pour échapper à toute mesure calorimétrique. Ce résultat remarquable a été vérifié depuis par les expériences de M. Regnault [2].

---

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 349. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 118.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, Introduction, vj.

M. W. Thomson a imaginé un procédé très-sensible pour mettre en évidence l'existence du travail intérieur dans les gaz [1].

Fig. 1.

Un tube très-long (*fig.* 1) se compose de deux parties OA, OB, séparées par un orifice O très-étroit, et plongées dans un bain à température constante. On fait passer dans l'appareil un courant continu de gaz au moyen d'une pompe foulante qui introduit le gaz par l'extrémité A; l'autre extrémité B s'ouvre dans l'atmosphère. La pression peut être regardée comme constante dans chacune des moitiés du tube à partir de deux points M et N situés à une certaine distance de l'orifice; soient p, p' les pressions dans les deux régions AM, BN, lorsque le régime est devenu permanent à l'intérieur du tuyau. Une masse de gaz égale à celle qui remplit le volume MN occuperait dans la première partie du tube une longueur MP, sous la pression constante p, et dans la seconde moitié du tube une longueur NQ sous la pression constante p'. La masse de gaz qui occupe à un certain instant le volume PN remplit au bout d'un certain temps le volume MQ; le travail externe accompli est

$$p' \times s \times \mathrm{NQ} - p \times s \times \mathrm{MP},$$

en désignant par s la section du tube. Si l'on désigne par v et v' les deux volumes MP, NQ, le travail externe accompli a pour valeur

$$p'v' - pv;$$

il correspond à une dépense de chaleur $\mathrm{A}(p'v' - pv)$. Si l'on

---

[1] *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. 289. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 504.

désigne en outre par u la chaleur consommée en travail interne, par q la chaleur absorbée dans cette transformation,

$$q = u + A(p'v' - pv).$$

Si le gaz est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, $p'v' > pv$: la chaleur consommée en travail externe $A(p'v' - pv)$ peut s'évaluer directement au moyen de la loi de compressibilité du gaz fournie par M. Regnault. Dans le cas de l'hydrogène, l'inverse a lieu, $p'v' < pv$: le travail externe dégage de la chaleur qui s'évalue de la même manière. La quantité de chaleur q absorbée peut se mesurer directement; on a donc tous les éléments nécessaires pour déterminer u.

MM. W. Thomson et Joule ont appliqué cette méthode [1] en remplaçant l'orifice étroit par un diaphragme poreux; ils ont observé que le refroidissement du gaz est sensiblement proportionnel à la différence des pressions $p - p'$, et ils ont déduit de leurs expériences que la chaleur consommée en travail intérieur était très-faible dans le cas de l'hydrogène, plus grande pour l'air, et beaucoup plus considérable pour l'acide carbonique. Ce dernier gaz étant celui qui s'écarte davantage de la loi de Mariotte, on peut donc considérer les gaz qui se rapprochent le plus de la loi de Mariotte ou de l'état gazeux parfait comme ceux dans lesquels le travail intérieur a la plus faible valeur, et l'on peut regarder un *gaz parfait* comme étant caractérisé par la loi de Mariotte et l'absence de travail intérieur.

---

[1] *Transactions philosophiques de la Société royale de Londres*, 1854, vol. CXLIV, p. 321. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 244.

II. — Chaleur de dilatation des gaz parfaits.

Pour un pareil gaz, la chaleur consommée en travail interne pour une expansion du gaz à température constante est nulle,

$$\frac{dU}{dv} = 0,$$

lorsque t reste constant.

Dans ce cas, la relation (16) fait connaître immédiatement la chaleur de dilatation du gaz,

$$l = Ap. \tag{19}$$

Il résulte de là que

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt},$$

et, d'après la relation (18),

$$\frac{dc}{dv} = 0,$$

c'est-à-dire que *la chaleur spécifique d'un gaz parfait sous volume constant est indépendante de la densité du gaz.*

Si l'on remplace l par la valeur précédente dans l'équation (5), en tenant compte de l'équation (10),

$$C = c + Ap\frac{v\alpha}{1+\alpha t}. \tag{20}$$

D'ailleurs, pour un gaz parfait satisfaisant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac,

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \text{const.},$$

la différence des deux chaleurs spécifiques $C - c$ *est donc une*

quantité constante pour un même gaz à l'état parfait, quelles que soient les conditions de température et de pression.

La relation (20) peut s'écrire sous une autre forme, souvent plus commode :

$$C = c + Apv \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + t}.$$

Désignons le binôme $\frac{1}{\alpha} + t$ par T,

$$\frac{1}{\alpha} + t = T,$$

T représente une température comptée sur une nouvelle échelle dont le zéro est situé au-dessous de la température de la glace fondante, à une distance $\frac{1}{\alpha}$, comptée en degrés centigrades. Ce nouveau zéro sera désigné dorénavant sous le nom de *zéro absolu*, et la température T sous le nom de *température absolue*. Si l'on considère les gaz simples permanents comme des gaz parfaits, α est environ égal à $\frac{1}{273}$: de sorte que le zéro absolu correspond à environ -273 degrés centigrades.

En adoptant cette notation commode des températures absolues, la relation $\frac{pv}{1 + \alpha t} = \text{const.}$ s'écrit sous la forme simple $\frac{pv}{T} = \text{const.}$, et l'équation (20) devient

$$(21) \qquad C = c + A\frac{pv}{T},$$

et par suite, d'après la relation (19),

$$(22) \qquad l = \frac{C - c}{v} T.$$

III. — Détente des gaz parfaits sans variation de chaleur.

La quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire, caractérisée par des variations dv, dt du volume de l'unité de poids d'un corps et de la température, est donnée, comme on l'a vu précédemment, par la relation (2). Lorsque la transformation élémentaire s'accomplit sans que le corps reçoive de chaleur de l'extérieur ou cède de chaleur aux corps environnants, ou, comme on dit habituellement, *sans variation de chaleur*, $dQ = 0$,

$$l\,dv + c\,dt = 0.$$

Dans le cas des gaz parfaits, l est donné par la relation (22), et si l'on remarque que $dt = dT$,

$$\frac{C - c}{c}\,\frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0.$$

Cette équation fait connaître l'abaissement de température qui accompagne un accroissement infiniment petit de volume, lorsqu'un gaz parfait *se détend sans variation de chaleur*.

Les recherches de M. Regnault ont montré que la chaleur spécifique sous pression constante de l'air et de l'hydrogène est un nombre constant, indépendant de la température et de la densité; d'ailleurs, on vu que $C - c$ était également indépendant de la température et de la densité. Il faut donc conclure de là que, pour ces deux gaz, c est non-seulement indépendant de la densité, ce que l'on savait déjà, mais encore de la température. Il en est par conséquent de même du rapport des deux chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ que nous désignerons dorénavant par m,

$$\frac{C}{c} = m.$$

La relation précédente peut alors s'écrire

$$(m-1)\frac{dv}{v}+\frac{dT}{T}=0,$$

et comme m est une quantité constante, l'intégration immédiate donne

$$(23)\qquad Tv^{m-1}=\text{const.}$$

pour la relation qui lie le volume à la température lorsqu'un gaz parfait se détend sans variation de chaleur.

D'ailleurs, pour les gaz parfaits,

$$\frac{pv}{T}=\text{const.}$$

La combinaison de ces deux dernières équations donne, en éliminant successivement v et T, deux autres formes de la loi de détente des gaz parfaits sans variation de chaleur :

$$(24)\qquad Tp^{\frac{1-m}{m}}=\text{const.},$$

$$(25)\qquad pv^{m}=\text{const.}$$

Cette dernière relation, donnée d'abord par Laplace et Poisson, a été établie ensuite par MM. Clausius [1], Reech [2] et Bourget [3] au moyen de raisonnements différents.

Le tableau suivant renferme les valeurs du *coefficient de dé-*

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, p. 50.

[2] *Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. XVIII).

[3] *Théorie mathématique des effets dynamiques de la chaleur donnée à un gaz permanent* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 257).

tente m obtenues pour les gaz permanents par divers observateurs :

Air.....	1,35	Clément et Desormes.
	1,37	Gay-Lussac et Welter.
	1,4196	Masson (1).
	1,41	M. Cazin (2).
Hydrogène.....	1,376	Masson.
	1,41	M. Cazin.
Oxygène.....	1,41	
Azote..... ..	1,41	
Oxyde de carbone...	1,41	

IV. — Vitesse du son dans les gaz parfaits.

Considérons un cylindre indéfini dont la section soit égale à l'unité de surface, et supposons qu'un piston placé à l'orifice du cylindre se déplace d'une quantité infiniment petite ε pendant un temps infiniment petit θ. Si l'on désigne par V la vitesse du son, pendant le déplacement élémentaire du piston le son s'est propagé à une distance de l'orifice égale à $V\theta$, et comme la section est supposée égale à l'unité, le volume gazeux $V\theta = v$ a diminué de $\varepsilon = -dv$. Si l'on appelle Δ la masse de l'unité de volume du gaz, l'accroissement de pression dp qui résulte du déplacement élémentaire du piston met en mouvement la masse gazeuse $\varepsilon\Delta = -\Delta dv$ et lui communique au bout du temps infiniment petit θ la vitesse V. D'après un théorème connu de mécanique,

$$dp = \varepsilon\Delta\frac{V}{\theta}; \tag{26}$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 257.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206.

et comme θ est égal à $\frac{v}{V}$, et ε à $-dv$,

$$(27) \qquad dp = -\Delta \frac{V^2}{v} dv.$$

Cette relation est générale et s'applique à tous les fluides, gaz ou liquides.

Dans le cas d'un gaz parfait, la valeur de dp s'obtient en différentiant la relation (25),

$$(25\,a) \qquad dp = -m \frac{p}{v} dv.$$

En égalant ces deux valeurs de dp, on obtient, pour la vitesse du son dans un gaz parfait,

$$(28) \qquad V = \sqrt{\frac{p}{\Delta} m}.$$

La démonstration précédente s'applique à la propagation du son dans une masse indéfinie de gaz.

Imaginons en effet une sphère de rayon r, qui éprouve des alternatives de contraction et de dilatation qui constituent le mouvement vibratoire; prenons sur la sphère un élément superficiel ω et considérons le phénomène qui se passe à l'intérieur du cône qui a pour sommet le centre de la sphère et pour base l'élément ω, par suite d'un déplacement infiniment petit ε de l'élément ω.

L'accroissement de pression dp met en mouvement la masse gazeuse $\omega\varepsilon\Delta$ et lui communique, au bout du temps θ, la vitesse V :

$$dp = \omega\varepsilon\Delta \frac{V}{\theta}.$$

D'autre part, d'après la loi de détente élementaire du gaz (25 a),

$$dp = m \frac{p}{v} \omega\varepsilon.$$

Le volume v est ici la différence des volumes de deux cônes semblables ayant pour sommet commun le centre de la sphère et pour rayons r et $r + V\theta$; le volume du petit cône est $\frac{1}{3} r\omega$, le volume du second $\frac{1}{3} r\omega \frac{(r + V\theta)^3}{r^3}$:

$$v = \frac{1}{3} \frac{\omega}{r^2} [(r + V\theta)^3 - r^3],$$

$$dp = mp \frac{3r^2\omega\varepsilon}{(r + V\theta)^3 - r^3}.$$

Si l'on développe le calcul, en négligeant les puissances de θ supérieures à la première,

$$dp = mp \frac{V\theta}{\omega\varepsilon},$$

et en égalant cette valeur de dp à la première, on retrouve la formule précédente :

$$V = \sqrt{\frac{p}{\Delta} m}.$$

M. Duhamel a démontré le premier, en 1839, par une voie différente, que le mouvement se propage dans un tube avec la même vitesse que dans un fluide indéfini [1].

Incidemment, on peut évaluer facilement la résistance que le fluide mis en mouvement oppose à la surface vibrante. On a, en effet (26),

$$dp = \Delta \times V \times \frac{\varepsilon}{\theta}.$$

Or $\frac{\varepsilon}{\theta}$ est la vitesse du piston qui se déplace à l'orifice du cylindre; en la représentant par u,

$$dp = uV\Delta.$$

---

[1] *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. XIV.

La base intérieure du piston dirigée vers le fluide en mouvement supporte la pression $p + dp$; si la pression extérieure demeure égale à p, dp est l'excès de pression qui mesure la résistance opposée par le fluide au mouvement du piston. Si l'on suppose le piston placé au milieu du cylindre, de telle sorte que l'air soit condensé d'un côté et raréfié de l'autre, les pressions sont respectivement $p + dp$ et $p - dp$ sur les deux bases : leur résultante $2dp$ est alors la mesure de la résistance du fluide.

Ainsi, la résistance du fluide est proportionnelle à la vitesse du corps qui vibre, à la vitesse de propagation du son et à la densité du fluide.

M. Bourget a mis en évidence, dans un travail récent [1], l'influence de la résistance de l'air sur le mouvement vibratoire des membranes, et il a montré que l'expérience s'accorde d'une manière très-satisfaisante avec la théorie, lorsqu'on introduit dans l'équation du mouvement des membranes élastiques un terme qui représente une résistance de l'air proportionnelle à la vitesse.

La relation (28) est la formule de Newton après la correction de Laplace; elle permet de déterminer le rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz parfait,

$$m = V^2 \frac{\Delta}{p}.$$

Si l'on appelle ϖ le poids de 1 mètre cube du gaz, g l'accélération due à la pesanteur,

$$\Delta = \frac{\varpi}{g},$$

$$m = V^2 \frac{\varpi}{gp}.$$

---

[1] *Influence de la résistance de l'air dans le mouvement vibratoire des corps sonores* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 560).

Les expériences de M. Regnault donnent pour vitesse de propagation du son dans l'air atmosphérique à zéro $V = 330^m,6$ [1]; d'ailleurs, $\varpi = 1^h,2932$; $g = 9^m,8088$; $p = 10333$ kilogrammes sous la pression normale. La valeur de m, déduite des expériences de M. Regnault sur la vitesse de propagation du son dans l'air, est

$$m = 1,3945.$$

Les expériences de Moll et Van Beek conduisent à la valeur

$$m = 1,4078,$$

et celles de Dulong à la valeur

$$m = 1,4172.$$

V. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur déduite par M. J.-R. Mayer des propriétés des gaz.

La relation (20) permet de déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur lorsque l'on connaît les deux chaleurs spécifiques d'un gaz et le poids de l'unité de volume de ce gaz; c'est la méthode signalée par M. J.-R. Mayer dès 1842.

A la température de la glace fondante, cette relation devient

$$\frac{1}{A} = E = \frac{pv\alpha}{C - c}.$$

D'ailleurs $\frac{C}{c} = m$; $c = \frac{C}{m}$;

$$E = \frac{pv\alpha}{C}\,\frac{m}{m-1}.$$

Pour l'air atmosphérique, v représente en mètres cubes le vo-

---

[1] *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 555.

lume de 1 kilogramme d'air; d'après les expériences de M. Regnault, $v = \frac{1}{1,2932}$, sous la pression normale $p = 10333$ kilogrammes, $\alpha = 0,00367$.

Le calcul effectué primitivement par M. Mayer, en prenant pour chaleur spécifique de l'air le nombre donné par les expériences de Delaroche et Bérard, conduit au nombre 365 pour l'équivalent mécanique de la chaleur. Mais, depuis cette époque, les expériences précises de M. Regnault ont donné pour la chaleur spécifique de l'air, entre — 30 degrés et + 10 degrés, C = 0,23771; le tableau suivant renferme les différentes valeurs de E calculées au moyen de ces données et des valeurs précédemment indiquées pour m :

m		E
1,4196	(Masson)	417,3
1,4172	(Dulong)	419,0
1,41	(M. Cazin)	424,2
1,4078	(Moll et Van Beek)	425,8
1,3945	(M. Regnault)	436,0

Les expériences de M. Regnault donnent pour la chaleur spécifique de l'air, entre zéro et 200 degrés, C = 0,23751; il est aisé de voir que cette nouvelle valeur de C introduite dans la formule précédente fournit des nombres qui ne diffèrent des précédents que par le chiffre des dixièmes.

Le même calcul, répété pour les gaz simples permanents et l'oxyde de carbone, conduit à des nombres qui diffèrent également peu du nombre 425, que l'on a adopté, d'après les expériences de M. Joule, comme la valeur la plus probable de l'équivalent mécanique de la chaleur. D'après les expériences de M. Regnault sur la vitesse du son, cette valeur serait un peu trop faible.

Digitized by Google

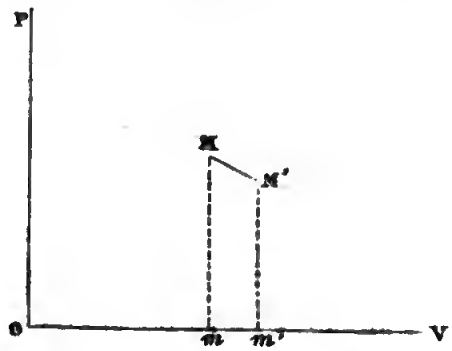
CHAPITRE III.

THÉORÈME DE CARNOT.

I. — Représentation graphique du travail externe.

La température d'un corps est, en général, déterminée lorsqu'on connaît le volume v de l'unité de poids du corps et la pression extérieure p. Supposons deux axes rectangulaires OV, OP (*fig.* 2); prenons sur le premier l'abscisse $Om = v$, élevons

Fig. 2.



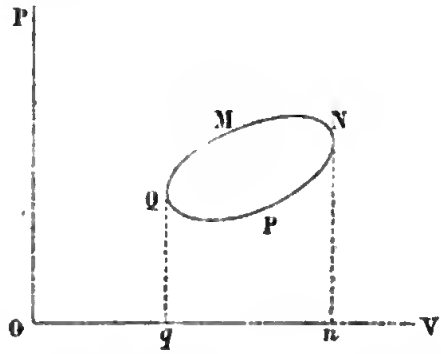
l'ordonnée $mM = p$; le sommet M de cette ordonnée répond à un état déterminé du corps. Si le corps éprouve une transformation élémentaire qui corresponde à un accroissement de volume, le point figuratif prend la position infiniment voisine M', pour laquelle $Om' = v + dv$, $M'm' = p + dp$, et le travail externe effectué par le corps pdv est représenté par l'aire $MM'mm'$.

Inversement, si le corps se contracte et revient du volume

$v + dv$ au volume primitif v, le point figuratif se déplace de M' en M; le travail externe qui correspond à cette contraction élémentaire est représenté de même par l'aire M M'mm'.

Si l'on convient de prendre positivement le travail externe effectué dans la dilatation du corps, et négativement le travail externe qui correspond à la contraction, il est aisé de voir que le travail externe effectué lorsque le point figuratif décrit une

Fig. 3.



courbe fermée MNPQ (*fig.* 3) est représenté par l'aire même de cette courbe.

Menons en effet les tangentes à la courbe parallèles à l'axe des pressions. Lorsque le point parcourt l'arc QMN, le travail externe effectué est représenté par l'aire QMNnq prise positivement; lorsque le point parcourt l'arc NPQ, le travail externe correspond à l'aire NPQqn prise négativement. La somme algébrique de ces deux aires est l'aire de la courbe fermée MNPQ. Le produit de cette aire par l'équivalent calorifique du travail A est égal à la quantité de chaleur dépensée pour vaincre la pression extérieure lorsque le point figuratif décrit la courbe fermée dans le sens MNPQ.

Ce mode de représentation graphique du travail externe est dû à Clapeyron (¹).

(¹) *Journal de l'École Polytechnique*, 1834, cah. XIV.

II. — Lignes isothermiques.

Lorsqu'en particulier un corps éprouve une transformation telle que la température reste constante, la courbe décrite par le point figuratif M est appelée, par M. Rankine, ligne *isothermique* ou *isotherme* (¹). Dans le cas des gaz parfaits, les courbes isothermiques sont des hyperboles équilatères définies par la relation $pv =$ const., qui est l'expression de la loi de Mariotte.

Il est facile de concevoir que la température d'un corps puisse être maintenue constante, lorsque le volume et la pression varient simultanément; il suffit de supposer le corps en communication parfaite, sous le rapport de la conductibilité, avec un autre corps S de masse infinie par rapport à celle du premier corps, et possédant une température déterminée.

III. — Lignes adiabatiques.

Lorsqu'un corps éprouve une transformation telle, qu'il ne reçoive pas de chaleur de l'extérieur ou n'en cède pas aux corps environnants, ce qui revient à le supposer placé dans une enceinte dépourvue de conductibilité, la courbe décrite par le point figuratif M a été désignée par M. Rankine sous le nom de *ligne de nulle transmission* ou de *ligne adiabatique* (²). Dans le cas des gaz parfaits, les lignes adiabatiques sont des courbes hyperboliques définies par la relation $pv^m =$ const., dans laquelle m est le coefficient de détente du gaz (p. 28).

(¹) La dénomination de *lignes isothermes*, introduite par de Humboldt en 1817 dans l'étude de la météorologie, a été universellement acceptée par les physiciens; on évitera toute confusion en réservant à la Thermodynamique l'expression de *lignes isothermiques*.

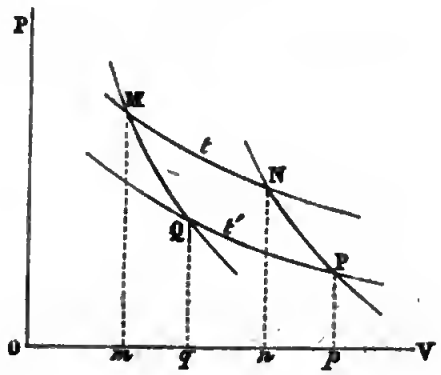
(²) ἀδιάβατος, impénétrable.

Lorsque le point figuratif décrit une courbe adiabatique, on dit que la transformation s'effectue *sans variation de chaleur;* on exprime ainsi d'une manière abrégée que le corps ne cède pas de chaleur aux corps environnants ou n'en reçoit pas de l'extérieur.

IV. — Cycle de Carnot.

Considérons deux lignes isothermiques MN, QP (*fig.* 4), qui correspondent à deux températures différentes t et t'; t' est supposé plus petit que t. Considérons, en outre, deux lignes adiaba-

Fig. 4.



tiques MQ, NP, et supposons que le point M décrive le quadrilatère curviligne MNPQM.

La transformation éprouvée par le corps ou le *cycle* d'opérations comprend alors quatre parties distinctes :

1° Lorsque le point figuratif décrit l'arc MN, le volume augmente, la pression diminue, la température est maintenue constante; cela revient à supposer le corps en contact avec une masse infinie S de conductibilité parfaite à la température t. Cette masse S cède au corps, pendant cette première transformation, une quantité de chaleur Q.

2° De N en P, le corps se détend sans variation de chaleur,

c'est-à-dire sans communication de chaleur avec le milieu environnant; la température s'abaisse de t à t' degrés.

3° De P en Q, la pression augmente, le volume diminue, sans que la température varie, ce qui revient à supposer le corps en contact avec une masse infinie S' de conductibilité parfaite à la température t'; le corps cède alors à cette masse S' une quantité de chaleur Q'.

4° De Q en M, la pression augmente, le volume diminue, la température du corps varie sans communication de chaleur avec le milieu environnant et passe de la valeur t' à la valeur t supérieure à t'.

En parcourant ce cycle d'opérations, le corps qui éprouve une transformation enlève la quantité de chaleur Q à la masse S, cède la quantité de chaleur Q' à la masse S' et effectue un travail externe représenté par l'aire du quadrilatère curviligne MNPQ.

Ce cycle d'opérations jouit d'une propriété remarquable : il est *réversible*, c'est-à-dire que le point M peut parcourir le contour en sens inverse et suivre le chemin MQPNM.

Les transformations successives ont lieu alors de la manière suivante :

1° De M en Q, le corps se détend sans variation de chaleur et se refroidit; la température s'abaisse de t à t' degrés.

2° De Q en P, le corps se détend à la température constante t' et reçoit la quantité de chaleur Q' de la masse S'.

3° De P en N, le corps est comprimé et s'échauffe sans variation de chaleur, c'est-à-dire sans communication de chaleur à l'extérieur; la température s'élève de t' à t degrés.

4° De N en M, le corps est comprimé de nouveau et maintenu à la température t; il cède la quantité de chaleur Q à la masse S.

Lorsque le corps a parcouru le cycle complet MQPNM, la quantité de chaleur Q' empruntée à S', augmentée de la quan-

tité de chaleur restituée par le travail externe qui est représenté par l'aire du quadrilatère curviligne, est équivalente à la quantité de chaleur Q cédée à la masse S.

Ce cycle d'opérations, limité, d'une part, par deux lignes isothermiques, d'autre part par deux lignes adiabatiques, a été imaginé par Sadi Carnot, fils du général Carnot, né en 1796, et enlevé aux sciences par une mort prématurée en 1832.

C'est dans l'ouvrage publié en 1824 chez Bachelier, et intitulé : *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, par S. Carnot, ancien élève de l'École Polytechnique,* que se trouve la conception originale du cycle précédent, dont la considération est devenue fondamentale dans la Thermodynamique (1).

Les idées fécondes de Carnot, malgré le commentaire analytique publié par Clapeyron en 1834, dans le *Journal de l'École Polytechnique,* restèrent longtemps dans l'oubli. C'est à partir de 1849 que les recherches simultanées de MM. W. Thomson (2), Clausius et Rankine appelèrent l'attention sur le principe posé par S. Carnot.

---

(1) M. Robelin, camarade de Sadi Carnot à l'École Polytechnique, lui a consacré, en 1832, une Notice nécrologique dans la *Revue Encyclopédique* (t. LV, p. 528). M. le comte Paul de Saint-Robert a communiqué, en 1868, à l'Académie des Sciences de Turin, une Notice biographique due à M. S. Carnot, ingénieur des Ponts et Chaussées et l'a fait suivre d'une analyse de l'ouvrage de Sadi Carnot (*Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Turin,* vol. IV, ou *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XVI, p. 407). M. Chasles, en présentant cet opuscule à l'Académie des Sciences de Paris, a donné quelques renseignements biographiques sur Sadi Carnot, qui avait été son camarade à l'École Polytechnique (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXVIII, p. 115).

(2) M. William Thomson a publié en 1849 (*Transactions de la Société royale d'Édimbourg,* t. XVI, p. 541) un *Examen de la Théorie de la puissance motrice de la chaleur de S. Carnot, avec des résultats*

V. — Théorème de Carnot.

Lorsque deux corps fonctionnent suivant des cycles de Carnot, entre les mêmes limites de température, à une même quantité de chaleur transportée correspond une même quantité de travail produit, quelle que soit la nature de l'agent intermédiaire.

Supposons deux corps fonctionnant suivant des cycles de Carnot, entre les mêmes limites de température t et t'; il s'agit de démontrer que, si ces corps transportent la même quantité de chaleur Q' de S sur S', le travail effectué par ces deux corps est le même.

Admettons qu'il n'en soit pas ainsi, et que le travail θ effectué par le premier corps soit supérieur au travail θ' effectué par le second corps.

Faisons marcher le premier corps dans le sens MNPQM : il y a production du travail θ et transport de la quantité de chaleur Q' de S sur S'. Faisons marcher le second corps en sens inverse, dans le sens MQPNM, le travail θ' est dépensé en même temps que la quantité de chaleur Q' est transportée de S' sur S. Supposons les deux corps accouplés, de manière que les deux opérations précédentes aient lieu successivement, l'état final du système serait alors identique à l'état initial, et la portion de travail $\theta - \theta'$ se trouverait ainsi produite sans dépense de chaleur, ce qui est impossible.

---

numériques déduits des expériences de M. Regnault sur la vapeur d'eau. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 248.

VI. — Démonstration du théorème de Carnot par M. Clausius.

M. Clausius a donné une autre démonstration du théorème de Carnot [1], en prenant pour point de départ le principe suivant, déduit de l'observation :

La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid sur un corps chaud.

Supposons que deux corps fonctionnent suivant des cycles de Carnot, entre les mêmes limites de température, produisent le même travail et transportent des quantités inégales de chaleur de S sur S'; supposons, par exemple, que la quantité de chaleur Q' transportée par le premier corps soit inférieure à la quantité de chaleur Q_1 transportée par le second.

Faisons marcher le premier corps dans le sens MNPQM, il y a production d'un certain travail θ et transport de la quantité Q' de chaleur de S sur S'. Faisons marcher le second corps en sens inverse, dans le sens MQPNM, le travail θ est dépensé en même temps que la quantité Q_1 de chaleur est transportée de S' sur S. Supposons les deux corps accouplés, de manière que les deux opérations aient lieu successivement : alors, sans qu'il y eût production ou dépense de travail, la quantité de chaleur $Q_1 - Q'$ aurait passé d'elle-même du corps froid S' sur le corps chaud S, ce qui est en contradiction avec le principe précédent.

VII. — Conséquences du théorème de Carnot.

Le travail produit par un corps qui fonctionne suivant un cycle de Carnot, entre deux limites de température déterminées,

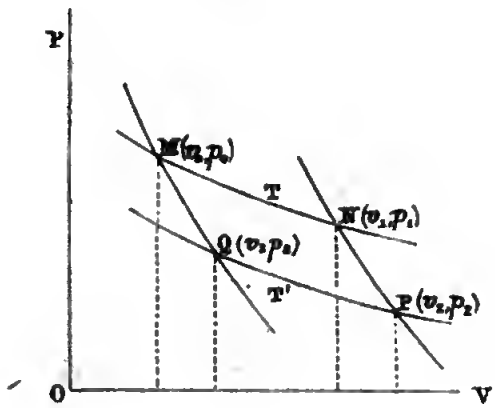
---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, p. 52, et Mémoires IV et VII.

ne dépend que de la chaleur transportée; il est indépendant de la nature de l'agent intermédiaire. Supposons que la transformation s'effectue par l'intermédiaire d'un gaz parfait, dont les propriétés nous sont déjà connues (ch. II), et proposons-nous d'estimer la quantité de chaleur dépensée en travail en fonction de la quantité de chaleur transportée et des températures limites entre lesquelles fonctionne le gaz parfait.

Soit (*fig.* 5) un cycle de Carnot MNPQ limité par deux

Fig. 5.



lignes isothermiques MN, PQ, et deux lignes adiabatiques NP, MQ. Désignons par T et T' les températures absolues sur les deux lignes isothermiques MN, PQ, c'est-à-dire les températures invariables des deux masses infinies S et S', avec lesquelles nous supposons le gaz en communication parfaite sous le rapport de la conductibilité lorsqu'il éprouve les deux transformations MN et PQ.

Désignons par v_0, p_0 les coordonnées Om, Mm du point figuratif M, par v_1, p_1 celles du point N, par v_2, p_2 celles du point P, et enfin par v_3, p_3 celles du point Q.

Examinons les phénomènes qui se passent lorsque le gaz parfait parcourt le cycle MNPQM.

1° De M en N, le gaz reçoit de la masse S une quantité de chaleur Q équivalente au travail externe effectué à la tempéra

ture constante T, lorsque le volume du gaz passe de la valeur v_0 à la valeur v_1; d'après la formule (1),

$$(\alpha) \qquad Q = A p_0 v_0 \log\left(\frac{v_1}{v_0}\right).$$

2° De N en P, le gaz se détend sans variation de chaleur; d'après la relation (23),

$$(\beta) \qquad T v_1^{m-1} = T' v_2^{m-1},$$

m désignant le coefficient de détente du gaz.

3° De P en Q, le gaz cède à la masse S' une quantité de chaleur Q' égale à la quantité de chaleur nécessaire pour faire accomplir au gaz maintenu à la température constante T' la transformation inverse QP, dans laquelle le volume passe, de la valeur v_3 à la valeur v_2; d'après la formule (1),

$$(\gamma) \qquad Q' = A p_3 v_3 \log\left(\frac{v_2}{v_3}\right).$$

4° De Q en M, le gaz se détend sans variation de chaleur; d'après la relation (23),

$$(\delta) \qquad T' v_3^{m-1} = T v_0^{m-1}.$$

En divisant membre à membre les équations (β) et (δ),

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{v_2}{v_3}.$$

En divisant membre à membre les équations (α) et (γ) et en tenant compte de la relation précédente,

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{p_0 v_0}{p_3 v_3}.$$

D'ailleurs, le gaz parfait satisfait aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac,

$$\frac{p_0 v_0}{T} = \frac{p_3 v_3}{T'};$$

par suite,

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}. \tag{29}$$

Cette relation est indépendante de l'agent intermédiaire (p. 41) au moyen duquel la transformation s'est accomplie. Si l'on désigne, avec Sadi Carnot, la masse S sous le nom de *foyer* et la masse S' sous celui de *réfrigérant*, on a cette proposition générale :

Lorsqu'un corps fonctionne suivant un cycle de Carnot, la quantité de chaleur puisée au foyer est à la quantité de chaleur cédée au réfrigérant dans le rapport des températures absolues du foyer et du réfrigérant.

La quantité de chaleur dépensée en travail est Q — Q'; d'après la relation (29),

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{T - T'}{T'} \tag{30}$$

ou bien

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T}. \tag{31}$$

Si l'on désigne, avec Sadi Carnot, la différence des températures du foyer et du réfrigérant sous le nom de *chute de température*, on a les deux énoncés suivants :

Lorsqu'un corps fonctionne suivant un cycle de Carnot, la chaleur dépensée en travail est à la chaleur cédée au réfrigérant comme la chute de température est à la température absolue du réfrigérant.

Lorsqu'un corps fonctionne suivant un cycle de Carnot, la quantité de chaleur dépensée en travail est à la quantité de chaleur puisée au foyer comme la chute de température est à la température absolue du foyer.

La relation (29) peut également s'écrire, en adoptant la forme

employée par M. Clausius [1],

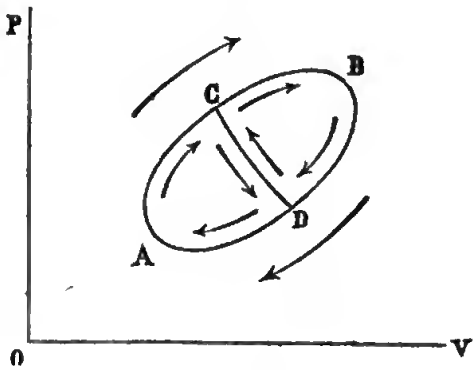
$$(32) \qquad \frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0.$$

VIII. — Extension du théorème de Carnot aux cycles fermés réversibles.

M. Clausius a montré [2] que les résultats précédents, établis pour le cycle de Carnot, s'appliquent en général à tous les *cycles fermés réversibles*.

Une remarque préliminaire relative au mode de décomposition d'un cycle est ici nécessaire. Considérons un cycle quelconque ACBD (*fig* 6), et imaginons une transformation telle, que le point

Fig. 6.



figuratif décrive une ligne CD qui rencontre le contour fermé ACBD. Supposons, par exemple, que pour effectuer la transformation CD il soit nécessaire de fournir au corps une certaine quantité de chaleur q; dans la transformation inverse DC, cette même quantité de chaleur q, dans notre hypothèse, sera alors cédée aux corps environnants. Les deux transformations inverses

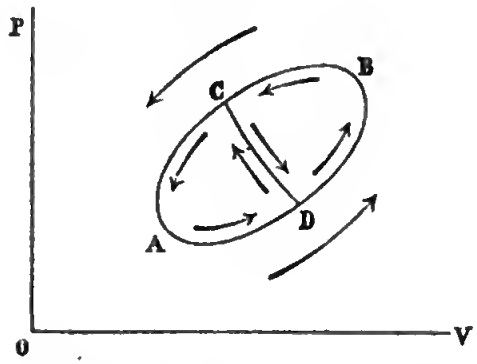
---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire IV.

(2) *Ibid.*

l'une de l'autre CD et DC sont exactement compensées; la quantité de chaleur nécessaire pour produire cette double transformation CD et DC est nulle. On peut dès lors substituer à la série

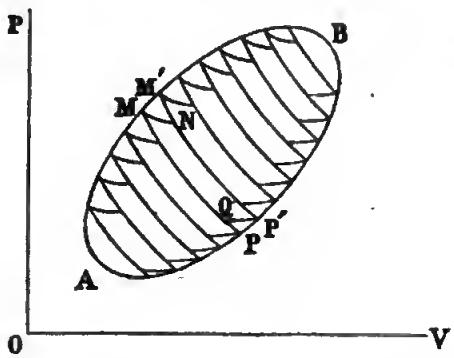
Fig. 7.



des transformations représentées par le cycle donné ACBD les deux séries de transformations représentées par les deux cycles ACDA et CBDC, c'est-à-dire décomposer le cycle donné en deux autres. Lorsque le cycle donné ACBD est réversible, les deux cycles composants ACDA, CBDC sont également réversibles, comme le montrent les *fig.* 6 et 7.

Soit maintenant un cycle fermé réversible AB (*fig.* 8). Me-

Fig. 8.



nons une série de lignes adiabatiques infiniment voisines, telles que MP, M'P'; le cycle donné peut se décomposer en une infinité de cycles tels que MM'P'P. Si l'on mène ensuite les lignes

sothermiques des points M et P', le cycle fermé réversible MM'P'P équivaut aux trois cycles fermés réversibles MM'N, MNP'Q, P'PQ.

Soient T la température absolue qui correspond au point M, dQ la quantité de chaleur à fournir au corps pour effectuer la transformation élémentaire MM', δQ la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer la transformation élémentaire MN sur la ligne isothermique. Soient de même T' la température absolue qui correspond au point P', dQ' la quantité de chaleur à fournir au corps pour effectuer la transformation élémentaire PP', $\delta Q'$ la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer la transformation élémentaire QP' sur la ligne isothermique.

Le cycle MNP'Q étant un cycle de Carnot, on a, d'après la relation (32),

$$\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q'}{T'} = 0;$$

par conséquent, pour la série des cycles tels que MNP'Q,

$$\int \frac{\delta Q}{T} - \int \frac{\delta Q'}{T'} = 0.$$

Lorsque le corps parcourt le cycle fermé AB, le travail externe effectué est l'aire comprise à l'intérieur de la courbe : cette aire diffère de la somme des aires telles que MNP'Q d'une quantité infiniment petite égale à la somme des aires telles que MM'N, PP'Q. Or, si le travail représenté par l'aire MM'N est négligeable, il est aisé de voir qu'il en est de même de la différence $dQ - \delta Q$. En effet, lorsque le corps parcourt le cycle MM'NM, la dépense de chaleur se réduit à $dQ - \delta Q$, puisque le côté M'N du triangle curviligne est une ligne adiabatique; cette quantité de chaleur est proportionnelle au travail effectué, c'est-à-dire à l'aire MM'N.

Il suit de là que l'on peut remplacer δQ par dQ, $\delta Q'$ par dQ',

et, par suite,

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T'} = 0, \tag{33}$$

ou, si l'on veut abréger l'écriture,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0, \tag{34}$$

en considérant par exemple comme positives les quantités de chaleur reçues par le corps et comme négatives les quantités de chaleur abandonnées par le corps.

C'est la relation donnée par M. Clausius comme l'expression la plus générale du théorème de Carnot dans le cas d'un cycle fermé réversible.

IX. — Cycles non réversibles.

Un cycle est toujours réversible lorsque le corps qui éprouve la transformation est mis en contact avec d'autres corps dont la température diffère infiniment peu de la sienne et lorsque la pression exercée par le corps diffère infiniment peu de la pression extérieure. Dans ces conditions, en effet, si le corps éprouve une transformation élémentaire telle, qu'il emprunte aux corps environnants, jouant le rôle de foyers, une quantité de chaleur infiniment petite, il suffit de supposer que les corps environnants éprouvent un abaissement de température infiniment petit pour qu'ils jouent alors le rôle de réfrigérants et produisent une transformation élémentaire inverse de la première. De même si le corps éprouve une transformation élémentaire telle, que la pression du corps excède d'une quantité infiniment petite la pression extérieure, il suffit de supposer que la pression extérieure excède d'une quantité infiniment petite la pression du corps pour amener une transformation élémentaire inverse de la première.

Les conditions précédentes ne sont pas toujours satisfaites. Ainsi, par exemple, si l'on détend un gaz dans le vide ou dans une enceinte où la pression soit inférieure à celle du gaz d'une quantité finie, et si l'on comprime ensuite ce gaz en faisant agir une pression extérieure infiniment peu supérieure à celle du gaz, de manière à le ramener au volume initial et à la pression initiale, le cycle sera fermé, mais non réversible.

Le théorème de Carnot n'est plus applicable, mais il le serait au cycle réversible suivant. Supposons que l'on détende le gaz de manière que la pression extérieure diffère infiniment peu, à chaque instant, de la pression du gaz, et que l'on comprime ensuite le gaz, comme on l'a fait dans la deuxième période du premier cycle non réversible. Désignons, comme précédemment, par dQ la quantité de chaleur reçue de l'extérieur pour une transformation élémentaire ayant lieu à la température T pendant la période de détente du gaz; tous les termes $\frac{dQ}{T}$ relatifs à cette période auront une somme égale à la somme correspondante des termes $\frac{dQ'}{T'}$ relatifs à la seconde période, pendant laquelle le gaz est comprimé; en désignant par dQ' la quantité de chaleur cédée par le gaz aux corps environnants par suite d'une compression élémentaire effectuée à la température T',

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ'}{T'}.$$

Revenons maintenant au premier cycle; considérons la première période. Le gaz se détend, soit dans le vide, soit dans une enceinte où la pression est inférieure à celle du gaz d'une quantité finie. Si l'on désigne par p la pression du gaz qui se détend, par dv l'accroissement de volume qui correspond à la transformation élémentaire qui, dans le cycle précédent, dépensait la quantité de chaleur dQ, le gaz n'effectue pas, dans sa dé-

tente élémentaire, le travail pdv, mais un travail moindre; la quantité de chaleur d_1Q, communiquée au gaz dans cette transformation élémentaire, est inférieure à dQ,

$$d_1Q < dQ.$$

Le même raisonnement s'applique à la première période tout entière; chaque terme $\frac{d_1Q}{T}$ est inférieur au terme correspondant $\frac{dQ}{T}$ relatif au second cycle, et, par suite,

$$\int \frac{d_1Q}{T} < \int \frac{dQ'}{T},$$

ou bien, d'après l'équation précédente,

$$\int \frac{d_1Q}{T} < \int \frac{dQ'}{T'},$$

ou encore, en employant la notation abrégée de la relation (34),

$$(35) \qquad \int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Examinons de même le cycle suivant. Pendant une première période, le gaz se détend et exerce une pression qui diffère infiniment peu de la pression extérieure; pendant la seconde période, le gaz est comprimé, de telle sorte que la pression extérieure surpasse la pression du gaz d'une quantité finie. Alors, pour une transformation élémentaire appartenant à la seconde période, la quantité de chaleur abandonnée par le gaz d_1Q' est plus grande que dQ', si l'on compare, comme précédemment, ce nouveau cycle au cycle réversible dont il vient d'être question : en conservant les mêmes notations, les éléments de l'intégrale $\int \frac{dQ'}{dT'}$ sont alors tous augmentés, tandis que l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ conserve

la même valeur :

$$\int \frac{d_1 Q'}{dT'} > \int \frac{dQ}{dT},$$

$$\int \frac{dQ}{dT} - \int \frac{d_1 Q'}{dT'} < 0.$$

On retrouve ainsi l'inégalité précédente.

X. — Coefficient économique et rendement spécifique des machines a feu.

Une machine à feu puise, en général, au foyer une quantité de chaleur Q, transporte au réfrigérant une quantité de chaleur Q′, et produit un travail équivalent à la quantité de chaleur Q — Q′. Appelons, avec Verdet [1], *coefficient économique* de la machine le rapport qui existe entre la quantité de chaleur équivalente au travail effectué et la quantité de chaleur puisée au foyer ou le rapport $\frac{Q - Q'}{Q}$.

Lorsque la machine fonctionne suivant un cycle de Carnot, le coefficient économique est donné par la relation (31),

$$\frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T}.$$

Lorsque la machine fonctionne suivant un cycle fermé réversible, elle peut être remplacée (p. 47) par une infinité de machines élémentaires fonctionnant suivant des cycles de Carnot et dont les coefficients économiques, variables, sont tous de la forme précédente. Le coefficient économique de la machine se trouve alors compris entre la plus grande et la plus petite valeur des coefficients économiques de ces diverses machines élémentaires,

---

[1] *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur* (*Société Chimique*, Leçons professées en 1862, p. 62).

de sorte que le coefficient économique de la machine est inférieur à celui d'une autre machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot, entre les limites de température T et T′ qui correspondent à la plus grande valeur du coefficient économique de ces diverses machines élémentaires.

Lorsque la machine fonctionne suivant un cycle fermé non réversible, analogue aux cycles précédents (p. 49), le coefficient économique est encore moindre que dans le cas d'une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot. Si l'on suppose, en effet, que le foyer fournisse de la chaleur à la température constante T et que le réfrigérant soit à la température constante T′, d'après l'inégalité (35),

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} < 0,$$

$$\frac{Q'}{Q} > \frac{T'}{T},$$

$$1 - \frac{Q - Q'}{Q} > \frac{T'}{T},$$

$$\frac{Q - Q'}{Q} < 1 - \frac{T'}{T}.$$

Le cycle de Carnot jouit donc de cette propriété remarquable : *Le coefficient économique d'une machine à feu est* MAXIMUM *lorsque la machine fonctionne suivant un cycle de Carnot.*

Il ne peut donc exister de meilleur mode d'utiliser une quantité de chaleur Q fournie par le foyer d'une machine à feu que celui qui consiste à faire fonctionner la machine suivant un cycle de Carnot. La quantité de chaleur équivalente au travail effectué est alors (31)

$$Q - Q' = Q\left(1 - \frac{T'}{T}\right);$$

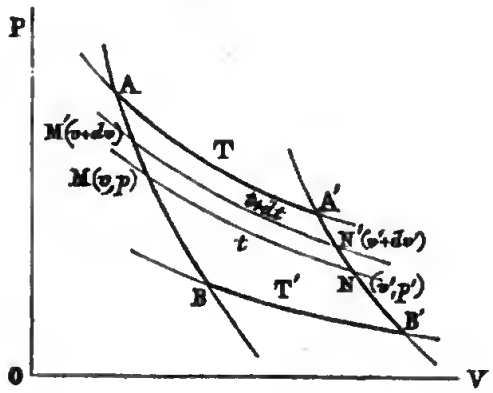
elle dépend essentiellement des limites de température T et T′. Il y a avantage à élever autant que possible la température du

foyer et à abaisser celle du réfrigérant; mais comme on ne peut descendre au zéro absolu, Q — Q' est toujours inférieur à Q, de sorte qu'une fraction seule de la chaleur dépensée peut être utilisée à la production du travail. Cette fraction dépend uniquement des limites de température, et ne dépend en aucune façon de la nature de l'agent intermédiaire, de sorte que s'il était possible de réaliser des machines fonctionnant suivant des cycles de Carnot, il n'y aurait aucun avantage à substituer un agent à un autre, un gaz à un autre gaz, à une vapeur, ou réciproquement.

Il n'existe pas de cycle plus avantageux que le cycle de Carnot, au point de vue de l'utilisation de la chaleur, mais le cycle de Carnot n'est pas le seul cycle qui puisse fournir le coefficient économique maximum.

Cette condition se trouve en effet réalisée dans un cycle fermé réversible AA'B'B (*fig.* 9), limité, d'une part, par deux lignes

Fig. 9.



isothermiques AA', BB', et, d'autre part, par deux lignes AB, A'B', telles que la quantité de chaleur cédée par le corps aux corps environnants, dans une transformation A'B', soit égale à la quantité de chaleur cédée au corps par les corps environnants dans la transformation BA. Dans ce cas, d'après la relation générale donnée par M. Clausius (34), si l'on désigne par Q la

quantité de chaleur abandonnée par le foyer dans la transformation AA' à la température T, par Q' la quantité de chaleur cédée au réfrigérant dans la transformation B'B à la température T', et si l'on remarque que la portion de l'intégrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

est nulle pour les deux transformations A'B' et BA, on aura, de même que dans le cycle de Carnot,

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0,$$

$$\frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T}.$$

Si l'on prend arbitrairement une ligne de transformation AB, l'autre ligne A'B' est déterminée par cette condition que les deux transformations BA, B'A' absorbent la même quantité de chaleur.

Sans se préoccuper de la solution générale de cette question, il est aisé d'en obtenir une solution particulière dans le cas d'un gaz parfait avec la restriction suivante. Imaginons des lignes isothermiques infiniment voisines, telles que MN, M'N' qui correspondent aux deux températures t et $t + dt$ et interceptent sur les deux lignes AB, A'B' des éléments MM', NN'; il est clair que si les quantités de chaleur absorbées par les deux transformations élémentaires correspondantes MM', NN' sont égales pour toutes les lignes isothermiques infiniment voisines, la condition générale indiquée tout à l'heure sera remplie dans ce cas particulier.

Désignons par v, p les coordonnées du point M, par $v + dv$ le volume correspondant au point M', par c la chaleur spécifique, sous volume constant, supposée invariable, du gaz parfait : la quantité de chaleur dQ absorbée dans la transformation élémen-

taire MM′ est, d'après les relations (2) et (19),

$$dQ = Apdv + cdt.$$

De même, en désignant par v' et $v' + dv'$ les volumes qui correspondent aux points N et N′, par p' la pression au point N, la quantité de chaleur absorbée par le corps dans la transformation NN′ est

$$dQ = Ap'dv' + cdt.$$

En égalant ces deux valeurs de dQ,

$$pdv = p'dv'.$$

D'ailleurs, le gaz suit la loi de Mariotte; à la température constante t,

$$pv = p'v'.$$

Divisons membre à membre ces deux dernières relations :

$$\frac{dv}{v} = \frac{dv'}{v'}$$

ou bien

$$\frac{v' + dv'}{v + dv} = \frac{v'}{v} = \text{const.}$$

Désignons cette constante par γ,

$$v' = \gamma v;$$

et, par suite, d'après la loi de Mariotte $pv = p'v'$,

$$p' = \frac{1}{\gamma} p.$$

Si l'on se donne arbitrairement la ligne de transformation BA par son équation $F(p, v) = 0$, l'équation de la ligne B′A′ sera $F\left(\frac{1}{\gamma} p, \gamma v\right) = 0$. Le problème comporte donc une infinité de solutions, même avec la restriction précédente.

En particulier, si la ligne BA est parallèle à l'axe des pressions, elle a pour équation $v =$ const. L'équation de B'A' est $\frac{1}{\gamma} v =$ const. ou $v =$ const.; la courbe B'A' est dans ce cas une droite parallèle à AB.

De même si la ligne BA est parallèle à l'axe des volumes, elle a pour équation $p =$ const. L'équation de B'A' est $\frac{1}{\gamma} p =$ const. ou $p =$ const.; la courbe B'A' est dans ce cas une droite parallèle à AB. Ces résultats étaient faciles à prévoir.

Ainsi, une machine fonctionnant suivant un cycle limité, d'une part par deux lignes isothermiques, d'autre part par deux droites parallèles soit à l'axe des pressions, soit à l'axe des volumes, réalise le coefficient économique maximum. Mais il paraît aussi difficile de construire une machine fonctionnant suivant de pareils cycles qu'une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot; on a voulu seulement montrer ici un exemple de machine offrant, au point de vue théorique, le même avantage qu'une machine fonctionnant suivant le cycle de Carnot.

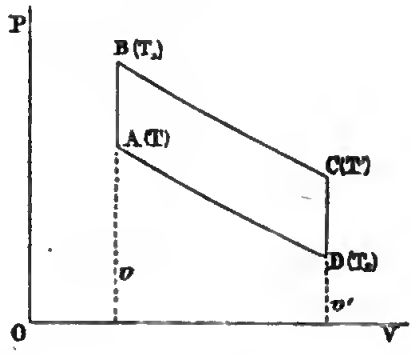
Le coefficient économique des machines à feu employées dans l'industrie s'écarte beaucoup de la valeur maximum que lui assigne le cycle de Carnot; il doit être calculé, pour chaque genre de machines en particulier, d'après le cycle des opérations effectuées. Nous prendrons pour exemple les machines à air de Stirling et d'Ericsson; nous supposerons que le gaz soit parfait, la question n'étant pas pour le moment de savoir si l'air ou tout autre gaz se rapproche plus ou moins de l'état parfait.

Système Stirling. — Le cycle est limité (*fig.* 10) par deux lignes AB, CD, parallèles à l'axe des pressions et par deux lignes adiabatiques BC, AD; cette machine diffère de la première machine idéale dont il était question tout à l'heure, en ce que deux lignes adiabatiques remplacent les deux lignes isothermiques.

Le cycle d'opérations est le suivant :

1° De A en B, on chauffe un poids M de gaz *sous le volume constant* v; la température s'élève de T à T_1 : si l'on appelle toujours c la chaleur spécifique sous volume constant, supposée in-

Fig. 10.



variable puisque le gaz est parfait, la dépense de chaleur cédée par le foyer dans cette première transformation est

$$q = Mc(T_1 - T).$$

2° De B en C, le gaz se détend sans variation de chaleur, la température s'abaisse de T_1 à T'.

3° De C en D, on refroidit le gaz *sous le volume constant* v'; la température s'abaisse de T' à T_2, la chaleur cédée au réfrigérant est

$$q' = Mc(T' - T_2).$$

4° De D en A, le gaz est comprimé sans variation de chaleur, la température s'élève de T_2 à T.

Le cycle est fermé; il est réversible, cela est facile à voir. Le théorème de Carnot, sous la forme (33) donnée par M. Clausius, lui est applicable; ici, le long des lignes adiabatiques, il n'y a pas variation de chaleur, et sur les lignes AB et CD,

$$dQ = Mc\,dT.$$

On a donc, en supprimant le facteur Mc,

$$\int_{T}^{T_1} \frac{dT}{T} - \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = 0,$$

ou, en désignant par log. le logarithme népérien,

$$\log \frac{T_1}{T} = \log \frac{T'}{T_2},$$

$$\frac{T_1}{T} = \frac{T'}{T_2}.$$

La quantité de chaleur consommée en travail est

$$q - q' = Mc(T_1 + T_2 - T - T').$$

Eliminons T' au moyen de la relation précédente,

$$q - q' = Mc\left(T_1 + T_2 - T - \frac{T_1 T_2}{T}\right);$$

le coefficient économique

$$\frac{q - q'}{q} = 1 - \frac{T_2}{T}.$$

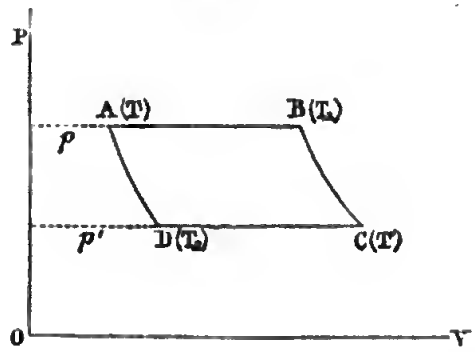
Dans cette machine, comme dans la suivante, la première transformation, pendant laquelle le gaz s'échauffe, a lieu dans un appareil que l'on peut appeler *générateur*, par analogie avec la machine à vapeur. Le gaz se détend ensuite dans un *cylindre moteur*, passe dans un *réfrigérant* qui est l'analogue du condenseur de la machine à vapeur, et est ensuite refoulé dans le générateur par une *pompe alimentaire*.

Système Ericsson. — Le cycle est limité (*fig.* 11) par deux lignes AB, CD, parallèles à l'axe des volumes et par deux lignes adiabatiques BC, AD. Le cycle d'opérations est le suivant :

1° De A en B, on chauffe un poids M de gaz sous *la pression constante p;* la température s'élève de T à T_1. Si l'on appelle

toujours C la chaleur spécifique sous pression constante, suppo-

Fig. 11.



sée invariable puisque le gaz est parfait, la chaleur cédée par le foyer dans cette première transformation est

$$q = MC(T_1 - T).$$

2° De B en C, le gaz se détend sans variation de chaleur, a température s'abaisse de T_1 à T'.

3° De C en D, on refroidit le gaz *sous la pression constante* p', la température s'abaisse de T' à T_2; la chaleur cédée au réfrigérant est

$$q' = MC(T' - T_2).$$

4° De D en A, le gaz est comprimé sans variation de chaleur; la température s'élève de T_2 à T.

Le cycle est fermé et réversible; le théorème de Carnot lui est applicable. Sur les lignes adiabatiques, il n'y a pas variation de chaleur; sur les lignes AB et CD,

$$dQ = MC\,dT.$$

On a donc, en supprimant le facteur MC,

$$\int_T^{T_1} \frac{dT}{T} - \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = 0$$

ou

$$\frac{T_1}{T} = \frac{T'}{T_2}.$$

La quantité de chaleur consommée en travail a pour valeur

$$q - q' = \mathrm{MC}\left(\mathrm{T}_1 + \mathrm{T}_2 - \mathrm{T} - \frac{\mathrm{T}_1\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}}\right),$$

et le coefficient économique est

$$\frac{q - q'}{q} = 1 - \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}}.$$

La chaleur consommée en travail dans la machine d'Ericsson ne diffère de la chaleur consommée en travail dans la machine de Stirling que par la substitution de la chaleur spécifique sous pression constante C à la chaleur spécifique sous volume constant c. Le coefficient économique a la même valeur dans les deux systèmes Stirling et Ericsson.

L'une ou l'autre de ces machines fonctionne entre les *limites* de température T_1 et T_2; la température intermédiaire T est arbitraire; le coefficient économique $1 - \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}}$ dépend de cette valeur arbitraire de T. Entre ces mêmes limites de température T_1 et T_2, le coefficient économique *maximum* est, d'après le théorème de Carnot,

$$1 - \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_1}.$$

La température T étant inférieure à T_1,

$$1 - \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}} < 1 - \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_1},$$

le coefficient économique est moindre dans les machines Stirling et Ericsson que dans une machine fonctionnant suivant le cycle de Carnot. On devait s'attendre à ce résultat.

Pour augmenter le coefficient économique des machines à air chaud et le rapprocher de la valeur maximum en conservant les limites de température T_1 et T_2, il suffit de supposer que T_1 tende vers T; mais alors, en examinant la valeur de $q - q'$ ou

en jetant les yeux sur l'une des *fig.* 10 ou 11, on voit immédiatement que le travail effectué par la machine tend à disparaître, en même temps que le coefficient économique de la machine se rapproche de la valeur maximum.

La question industrielle ne consiste pas seulement à augmenter le coefficient économique, mais à obtenir le plus de travail possible d'une machine qui fonctionne entre des limites déterminées de température, qui sont ici T_1 et T_2.

Pour atteindre ce but, il faut disposer de T de manière à rendre $q - q'$ maximum, ou, ce qui est la même chose, de manière à rendre minimum

$$T + \frac{T_1 T_2}{T}.$$

Or, le produit $T \times \frac{T_1 T_2}{T} = T_1 T_2$ étant constant, il faut que les deux facteurs T et $\frac{T_1 T_2}{T}$ soient égaux,

$$T = \frac{T_1 T_2}{T},$$

$$T = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Dans ce cas remarquable,

$$T' = \frac{T_1 T_2}{T} = T;$$

ainsi, le travail effectué par l'une des machines précédentes est maximum lorsque les températures intermédiaires T et T′ ont pour valeur commune une moyenne proportionnelle entre les limites de température T_1 et T_2.

Le coefficient économique dans ce cas est

$$1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

La connaissance du coefficient économique est insuffisante pour comparer les qualités des machines thermiques.

Lorsqu'on veut comparer les effets des moteurs hydrauliques, on suppose un poids P d'eau pouvant tomber d'une hauteur H; la chute de ce poids d'eau fournit un *travail disponible* PH. C'est à ce travail disponible que l'on compare le travail utile obtenu avec le moteur, et l'on appelle *rendement* de la machine le rapport qui existe entre le travail utile et le travail disponible. Le rendement ainsi défini est inférieur à l'unité, et la machine se rapproche d'autant plus de la perfection que le rendement est plus voisin de l'unité.

Lorsqu'une machine thermique fonctionne entre les limites de température T_1 et T_2, pour q calories cédées par le foyer à l'agent intermédiaire, air, vapeur, etc., le *travail disponible*, comme nous l'apprend le théorème de Carnot (p. 41), est

$$q\frac{T_1 - T_2}{T_1}E.$$

C'est là le travail maximum dont on peut disposer avec une machine thermique astreinte à fonctionner entre les limites de température T_1 et T_2 avec une dépense de q calories. Ce travail peut d'ailleurs être employé en travail utile ou en travail destiné à vaincre des résistances, frottements, chocs, etc., provenant de l'organisme du moteur. On a vu précédemment (p. 55) à quelles conditions devait satisfaire une machine pour obtenir ce travail maximum.

En général, ces conditions ne sont pas remplies dans les moteurs thermiques. Lorsqu'une machine fonctionne entre les limites de température T_1 et T_2, à la dépense de q calories correspond un travail

$$S < q\frac{T_1 - T_2}{T_1}E.$$

Ce travail S est en partie utile, en partie destiné à vaincre les

résistances passives; en tout cas, ce travail S est *utilisable* par la machine.

La machine thermique se rapproche d'autant plus des conditions de la perfection, au point de vue de l'utilisation de la chaleur, que le rapport

$$\rho = \frac{S}{q\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}\,E}$$

se rapproche davantage de l'unité.

M. Hirn a appelé ce rapport ρ le *rendement spécifique* de la machine. Si l'on désigne par q' la chaleur cédée au réfrigérant,

$$S = (q - q')\,E,$$

$$\rho = \frac{\frac{q - q'}{q}}{\frac{T_1 - T_2}{T_1}}.$$

Le rendement spécifique d'une machine thermique est donc le rapport du coefficient économique de la machine au coefficient économique MAXIMUM, *défini par le cycle de Carnot.*

Le rendement spécifique des machines Stirling et Ericsson est, en général,

$$\rho = \frac{1 - \frac{T_2}{T}}{1 - \frac{T_2}{T_1}}.$$

Dans le cas particulier, le plus important dans la pratique, où ces machines produisent le *travail maximum,* la valeur particulière du rendement spécifique est, en remplaçant T par $\sqrt{T_1 T_2}$,

$$\rho_1 = \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}.$$

Cette valeur de ρ_1 est souvent désignée, par abréviation, sous le nom de *rendement maximum*. Il faut bien remarquer, toutefois, que ρ_1 n'est pas la valeur maximum que puisse acquérir le rendement spécifique ρ, lorsque l'on attribue à T des valeurs variables; la valeur maximum de ρ est l'unité, alors $T = T_1$, et la machine ne produit pas de travail. Le *rendement maximum*, si l'on emploie cette expression commode, est le rendement qui correspond au *travail maximum* que la machine peut produire.

M. Hirn a déterminé, le premier, d'après des principes exacts, le rendement maximum des machines Stirling et Ericsson (¹); par suite d'une erreur de calcul, il a trouvé des rendements un peu différents pour ces deux systèmes. M. Zeuner a montré que le rendement dépend *uniquement* des températures limites (²).

Si l'on prend pour limite inférieure une température constante T_2, on voit que le rendement maximum augmente en même temps que la température supérieure T_1 s'élève davantage; mais il est aisé de voir que l'accroissement de ρ_1 est peu rapide pour les températures accessibles, d'après les nombres suivants, qui se rapportent à la température de la glace fondante :

$T_2 = 273^\circ$ ou $t_2 = 0^\circ$.

T_1	ρ_1
273	0,500
273 + 100	0,541
273 + 200	0,570
273 + 300	0,591
273 + 400	0,612
273 + 500	0,627

Ces valeurs du rendement maximum sont calculées dans l'hy-

(¹) *Exposition analytique et expérimentale*, 1re édit., p. 436, et 2e édit., p. 282.

(²) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 224.

pothèse de cycles parfaits, c'est-à-dire en négligeant les pertes d'air et de chaleur ; le rendement maximum pratique est nécessairement inférieur à ce rendement maximum théorique. Il ne saurait être question ici de discuter les qualités ou les défauts des moteurs à air chaud, au point de vue de l'imperfection des cycles ou de la meilleure utilisation du travail fourni par la chaleur. En laissant de côté ces questions de mécanique appliquée et en supposant les cycles parfaits, on peut déjà comparer les systèmes divers de moteurs à air chaud au point de vue thermique, et, sous ce rapport, il résulte des nombres donnés plus haut que l'un des premiers perfectionnements à introduire dans la construction des machines à air chaud consiste à modifier le cycle des systèmes précédents.

On a essayé l'emploi d'un dispositif particulier, dans l'espoir d'améliorer la machine à air chaud. On s'est proposé d'emmagasiner la chaleur perdue par le gaz qui éprouve la transformation CD pour la faire servir, par l'intermédiaire d'un *régénérateur de chaleur* ou de *tamis respirateurs*, à réchauffer le gaz qui éprouve la transformation AB, ou, en d'autres termes, on s'est proposé d'employer la chaleur que possède le gaz à la sortie du cylindre moteur pour réchauffer le gaz dans le générateur. M. Hirn a montré le premier que ce dispositif, conçu d'ailleurs d'une manière fort ingénieuse, n'a aucune utilité [1]. Pour tirer en effet le meilleur parti de l'une des machines à air chaud Stirling ou Ericsson, il faut obtenir le travail maximum, qui exige que les températures T et T′ soient égales. Le gaz, à son entrée dans le générateur, a, dans ce cas, la même température que le gaz à la sortie du cylindre moteur ; on ne peut donc point se servir de la chaleur du gaz sortant du cylindre moteur pour échauffer celui qui entre au générateur lorsque la machine fournit le

---

[1] *Exposition analytique et expérimentale*, 1re édit., p. 442, et 2e édit., p. 289.

maximum de travail. Le générateur ne peut avoir d'utilité que si le gaz, à la sortie du cylindre moteur, a une température plus élevée que le gaz à l'entrée dans le générateur, et alors la détente est mal réglée; la machine ne produit pas le maximum d'effet.

La théorie des moteurs à air chaud établie par M. Hirn constitue une application importante de la théorie de la chaleur à l'art de l'ingénieur. « Je crois devoir m'étendre un peu longuement sur ce genre de machines et sur la théorie, dit M. Hirn, au commencement du chapitre consacré à l'étude des machines à air chaud (¹), parce qu'il s'agit d'un moteur qui a récemment fait époque dans la mécanique appliquée, qui dès l'abord s'est présenté comme devant remplacer désormais la machine à vapeur la plus perfectionnée, et qui, par les nombreuses déceptions auxquelles il a donné lieu jusqu'ici, a encore une fois donné gain de cause au public, si nombreux, toujours prêt à applaudir à tous les prétendus échecs de la théorie. Il me sera facile de prouver que, si déception il y a eu, ce n'est pas parce que la théorie ne pouvait prévoir les résultats de la pratique, mais que c'est bien, au contraire, parce que des théories *mal établies* ont promis plus que le moteur ne pouvait tenir, même théoriquement, et parce que, d'autre part, aucune de ces théories n'a su apprendre aux constructeurs à placer la nouvelle machine dans les conditions où elle pourra probablement rendre un jour des services utiles. »

(¹) *Exposition analytique et expérimentale*, 1re édit., p. 433.

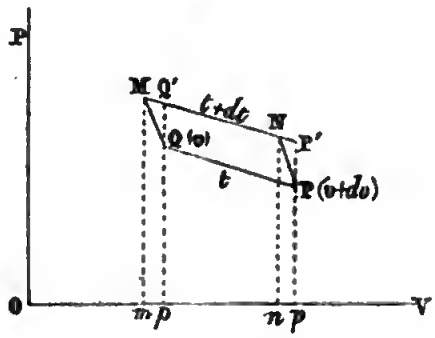
CHAPITRE IV.

APPLICATION DU THÉORÈME DE CARNOT AUX CHANGEMENTS DE VOLUME.

I. — Expression générale de la chaleur de dilatation l et des cinq coefficients c, C, h, λ, k.

Considérons un corps qui effectue une série de transformations en suivant un cycle de Carnot MNPQ (*fig.* 12) limité par

Fig. 12.



deux lignes isothermiques MN, PQ infiniment voisines, et par deux autres lignes adiabatiques NP, QM également infiniment voisines.

Désignons par t la température sur la ligne isothermique PQ, par $t + dt$ la température infiniment peu supérieure à t qui correspond à la ligne isothermique MN, par v et $v + dv$ les deux volumes Oq, Op qui correspondent aux points Q et P.

Le quadrilatère MNPQ, ayant ses dimensions infiniment pe-

tites, peut être assimilé à un parallélogramme dont l'aire est équivalente à l'aire QPQ'P' limitée par deux lignes isothermiques et les ordonnées des points Q et P; cette figure elle-même QPQ'P' peut être regardée comme un parallélogramme dont l'aire a pour mesure $QQ' \times qp = QQ' \times dv$. Mais QQ' est l'accroissement de pression dp qui se manifeste lorsque le corps s'échauffe sous le volume constant v et passe de la température t à $t + dt$; sous le volume constant v, la pression p est une fonction de la température, par suite

$$QQ' = dp = \frac{dp}{dt}\,dt.$$

L'aire du parallélogramme QPQ'P' ou du parallélogramme MNPQ est égale à

$$\frac{dp}{dt}\,dt\,dv,$$

et la chaleur dépensée en travail lorsque le corps parcourt le cycle MNPQ est

$$A\,\frac{dp}{dt}\,dt\,dv.$$

D'ailleurs, lorsque le corps éprouve la transformation élémentaire PQ sur cette ligne isothermique, la quantité de chaleur cédée au réfrigérant est, d'après la relation (2) dans laquelle t est supposé constant, égale à $l\,dv$.

Appliquons le théorème de Carnot. Désignons par T et $T + dT$ les températures absolues qui correspondent à t et $t + dt$; d'après la relation (30),

$$\frac{A\,\frac{dp}{dt}\,dt\,dv}{l\,dv} = \frac{dT}{T}.$$

Si l'on remarque que $dt = dT$,

$$(36) \qquad l = AT\,\frac{dp}{dt}.$$

Digitized by Google

Cette expression de la chaleur de dilatation, donnée pour la première fois par M. William Thomson [1], s'applique à tous les corps en général; elle conduit à une expression générale des cinq coefficients c, C, h, λ, k.

En reportant la valeur de l dans les relations (5) et (6), on a

$$(37) \qquad c = C - AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt},$$

$$(38) \qquad h = AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dp}.$$

En reportant de même les valeurs de l et de c dans les relations (7) et (8),

$$(39) \qquad \lambda = C \frac{dt}{dv}$$

$$(40) \qquad k = C \frac{dt}{dp} - AT \frac{dv}{dt}.$$

Ces valeurs sont susceptibles, d'ailleurs, de prendre d'autres formes, si l'on tient compte de la relation (9) qui lie les trois coefficients différentiels $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, et qui permet d'exprimer l'un de ces trois coefficients en fonction des deux autres.

Lorsqu'il s'agit des gaz, il y a avantage à exprimer $\frac{dv}{dp}$ en fonction de $\frac{dv}{dt}$ et de $\frac{dp}{dt}$, qui s'expriment eux-mêmes facilement au moyen des deux coefficients de dilatation (p. 12).

Lorsqu'il s'agit des liquides, il est au contraire plus commode

---

[1] W. Thomson, *Transactions de la Société d'Édimbourg*, t. XX, p. 261. — Verdet a inséré un extrait du Mémoire de M. W. Thomson dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 118.

de conserver dans les calculs $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, qui se déduisent aisément (p. 14) de la loi de dilatation du liquide sous pression constante et de la loi de compressibilité du liquide à température constante. Il faut alors éliminer $\frac{dp}{dt}$ des formules précédentes, ce qui n'offre aucune difficulté.

Avant de développer dans le cas particulier des liquides ou des gaz les conséquences des formules précédentes, il est nécessaire de faire une remarque à propos des relations générales (18), (18 *a*), obtenues à la fin du premier chapitre, qui s'appliquent à tous les états de la matière.

On déduit de la relation (36),

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt} + AT\frac{d^2p}{dt^2}.$$

Si l'on remplace dans la relation (38) le produit $\frac{dp}{dt}\frac{dv}{dp}$ au moyen de la relation (9),

$$(41) \qquad h = -AT\frac{dv}{dt}.$$

On déduit de là,

$$\frac{dh}{dt} = -A\frac{dv}{dt} - AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

En reportant ces mêmes valeurs dans (18) et (18 *a*), on a les deux relations

$$\frac{dc}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2},$$

$$\frac{dC}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

La chaleur spécifique sous volume constant c s'introduit dans la thermodynamique lorsqu'on veut évaluer la quantité de chaleur dQ nécessaire pour effectuer une transformation élémen-

taire en prenant pour variables indépendantes le volume spécifique v et la température t (p. 6); c est une fonction de v et de t. Si l'on suppose que le volume spécifique varie seul, la température demeurant constante, la chaleur spécifique sous volume constant devient

$$c + \frac{dc}{dv} dv.$$

La première des équations précédentes établit une liaison entre $\frac{dc}{dv}$ et $\frac{d^2p}{dt^2}$; la relation qui existe, à une température constante, entre la chaleur spécifique sous volume constant et le volume spécifique se trouve ainsi dépendre de la loi de dilatation du corps sous volume constant.

De même, la seconde des équations précédentes établit une liaison entre $\frac{dC}{dp}$ et $\frac{d^2v}{dt^2}$; la relation qui existe, à une température constante, entre la chaleur spécifique sous pression constante et la pression se trouve ainsi dépendre de la loi de dilatation du corps sous pression constante.

L'étude expérimentale de la dilatation d'un gaz, par exemple, sous pression constante ou sous volume constant peut donc, grâce aux équations de M. Clausius, fournir des données relativement aux variations que peut éprouver la chaleur spécifique du gaz sous pression constante ou sous volume constant; ce dernier élément n'a pas été jusqu'ici l'objet de mesures directes.

II. — Chaleur de dilatation des gaz.

Dans le cas d'un gaz en particulier, $\frac{dp}{dt}$ a pour valeur (11)

$$\frac{dp}{dt} = p \frac{\alpha'}{1 + \alpha' t'},$$

α' désignant le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant; de sorte que la chaleur de dilatation, d'après l'équation de M. W. Thomson (36), a pour expression

$$(42) \qquad l = \mathrm{AT}p\,\frac{\alpha'}{1+\alpha' t}.$$

On retrouve, comme cas particulier, la valeur $l = \mathrm{A}p$ qui correspond à un gaz parfait; dans ce cas, $\mathrm{T} = \frac{1}{\alpha'} + t$; l'écart entre ces deux valeurs de l est d'autant plus grand que α' s'écarte davantage de la valeur qui convient aux gaz parfaits.

III. — Chaleur spécifique des gaz sous volume constant.

Si l'on remplace dans la relation (37) $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$ par les valeurs (11) et (10),

$$(43) \qquad c = \mathrm{C} - \mathrm{AT}pv\,\frac{\alpha}{1+\alpha t}\,\frac{\alpha'}{1+\alpha' t}.$$

Cette relation fait connaître la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant à la pression p et à la température t, lorsque l'on possède les données suivantes :

1° La chaleur spécifique du gaz sous la pression constante p;

2° Le volume occupé par l'unité de poids du gaz ou la densité du gaz;

3° Le coefficient de dilatation du gaz sous la pression constante p;

4° Le coefficient de dilatation du gaz sous le volume constant v.

La détermination de la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant se trouve donc ramenée à la détermination de quatre éléments, qui sont actuellement connus pour un assez grand nombre de gaz, grâce aux recherches de M. Regnault.

Pour l'air atmosphérique, par exemple, d'après les expériences de M. Regnault, $C = 0,23771$ entre -30 degrés et $+10$ degrés, $\alpha = 0,003670$, $\alpha' = 0,003665$; on trouve, à la température de la glace fondante,

$$c = 0,168 \quad \text{et} \quad \frac{C}{c} = 1,409.$$

On retrouve les mêmes nombres si l'on prend pour C la valeur 0,23751, relative à l'intervalle de zéro à 200 degrés.

Pour l'acide carbonique, d'après les expériences de M. Regnault, la chaleur spécifique sous la pression constante de l'atmosphère est, à zéro, $C = 0,1870$, $\alpha = 0,003710$, $\alpha' = 0,003688$; on trouve, à la température de la glace fondante,

$$c = 0,141 \quad \text{et} \quad \frac{C}{c} = 1,326.$$

IV. — Détente élémentaire des gaz sans variation de chaleur.

La quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire est donnée par l'une des expressions (2), (3) ou (4); lorsque la transformation élémentaire s'accomplit sans variation de chaleur, $dQ = 0$. En égalant par conséquent à zéro ces trois expressions, on aura trois formes différentes de la *loi élémentaire de détente d'un gaz sans variation de chaleur :*

1° $l dv + c dt = 0$. Si l'on remplace l par sa valeur (42), on a

$$(44) \qquad \mathrm{AT}p \frac{\alpha'}{1 + \alpha' t} dv + c dt = 0.$$

Cette relation fait connaître l'abaissement de température qui accompagne un accroissement de volume infiniment petit lorsque le gaz se détend sans variation de chaleur sous une pression extérieure qui diffère infiniment peu de la sienne, ou bien l'élévation de température qui est la conséquence d'une diminution de volume infiniment petite lorsque le gaz est comprimé sans variation de chaleur par une pression extérieure qui diffère infiniment peu de la pression du gaz.

2° $\mathrm{C} dt + h dp = 0$. L'on remplace h et $\frac{dv}{dt}$ au moyen des relations (41) et (10),

$$(45) \qquad \mathrm{C} dt - \mathrm{AT} v \frac{\alpha}{1 + \alpha t} dp = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation de température qui correspond à une variation infiniment petite de pression dans le phénomène précédent.

3° $\lambda dv + k dp = 0$. En éliminant de la même manière λ et k, on obtient la troisième relation, qui peut d'ailleurs se déduire des deux précédentes (44) et (45) par l'élimination de dt,

$$(46) \qquad v dp + \frac{\mathrm{C}}{c} \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t} p dv = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation de pression qui correspond à une variation infiniment petite de volume éprouvée par le gaz dans le phénomène précédent.

Ces relations (44), (45) et (46) s'appliquent au cas d'une variation de volume infiniment petite éprouvée par le gaz ou à une détente élémentaire du gaz; les quantités C, c, α, α' se rap-

portent à l'état du gaz défini par deux des trois variables p, v, t. Pour avoir la loi de détente finie, c'est-à-dire la loi qui correspond à une variation finie de volume du gaz, il est, en général, nécessaire de connaître la relation qui lie les trois variables p, v, t, et de pouvoir exprimer les coefficients C, c, α, α' en fonction de deux de ces variables; au moyen de ces données expérimentales, l'expression de la loi de détente finie se réduit à un problème d'analyse.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les données expérimentales nécessaires font défaut. Le problème de la détente finie a été abordé uniquement dans le cas des gaz parfaits; le rapport des chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ est alors constant, les coefficients de dilatation α et α' sont égaux. La pression du gaz qui se détend est liée au volume par la relation (25) $pv^m = \text{const.}$, et le coefficient de détente a pour valeur

$$m = -\frac{vdp}{pdv} = \frac{C}{c}.$$

En réalité, le *coefficient de détente élémentaire* a pour valeur une quantité un peu différente,

$$-\frac{vdp}{pdv} = \frac{C}{c}\,\frac{\alpha'}{\alpha}\,\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t}.$$

A la température de la glace fondante, le coefficient de détente élémentaire de l'acide carbonique est, par exemple, d'après la théorie précédente,

$$\frac{C}{c}\,\frac{\alpha'}{\alpha} = 1{,}318.$$

D'après les expériences de Masson, ce coefficient est égal à 1,30 (¹); d'après celles de M. Cazin, ce coefficient serait un

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 257.

peu plus faible et aurait pour valeur 1,291 (¹). L'écart entre ces nombres et le coefficient 1,318, calculé directement, est inférieur aux 0,02 de ce dernier coefficient (²).

V. — Vitesse du son dans les gaz.

La relation (27) s'applique à tous les gaz; l'élimination de dp_t au moyen de la loi de détente élémentaire d'un gaz (46), fournit immédiatement la valeur de la vitesse du son dans un gaz quelconque,

$$V = \sqrt{\frac{p}{\Delta}\,\frac{C}{c}\,\frac{\alpha'}{\alpha}\,\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t}}. \tag{47}$$

Cette formule ne diffère de la formule de Newton, après la correction de Laplace (28), que par l'introduction de deux facteurs voisins de l'unité, et déterminés par les expériences de M. Regnault. Ces deux facteurs se réduisent à l'unité dans le cas des gaz parfaits, c'est-à-dire des gaz qui suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; c'est le cas considéré habituellement. « En résumé, comme le remarque M. Regnault (³), la théorie » mathématique n'a abordé jusqu'ici la propagation des ondes » que dans un *gaz parfait*, c'est-à-dire dans un *fluide idéal* qui » réunit toutes les propriétés qu'on a introduites *hypothétique-*

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206.

(²) M. Regnault a communiqué dernièrement à l'Académie (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 780) quelques résultats de nombreuses expériences relatives à la détente des gaz dans des conditions très-variées, et il a annoncé la publication prochaine du Mémoire complet qui fournira des éléments précieux à la théorie des gaz.

(³) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 541.

» *ment* dans le calcul. On ne s'étonnera donc pas de voir que » les résultats de mes expériences soient souvent en désaccord » avec la théorie. »

Si l'on calcule le rapport des deux chaleurs spécifiques, indépendamment de toute hypothèse sur les propriétés du gaz (p. 73), le désaccord entre la théorie et l'expérience, dans certains cas, n'est qu'apparent.

Prenons comme exemple le rapport des vitesses du son dans l'acide carbonique et dans l'air à la température de la glace fondante; le rapport des deux chaleurs spécifiques est 1,326 pour l'acide carbonique, et 1,409 pour l'air (p. 74). En appliquant la formule (47), on trouve aisément, pour le rapport des vitesses du son dans ces deux gaz à zéro, le nombre 0,7827; le rapport fourni par les expériences de M. Regnault sur la conduite de 567 mètres de longueur est 0,7848 (¹). La valeur calculée ne diffère de la valeur fournie par l'observation que de $\frac{1}{373}$ de cette dernière valeur (²).

VI. — Détente élémentaire des vapeurs surchauffées.

Si l'on imagine une vapeur saturée répandue dans une enceinte de volume invariable, une élévation de température de l'enceinte fera passer la vapeur primitivement saturée à l'état de vapeur *surchauffée*. Une vapeur surchauffée peut, par conséquent, être refroidie sans qu'il en résulte nécessairement une condensation partielle de la vapeur. Les gaz se comportent comme des vapeurs

(¹) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 130.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXI, p. 848.

extrêmement surchauffées, et, à cet égard, il n'y a pas lieu de considérer à part la théorie des vapeurs surchauffées; d'autant plus que les propriétés établies précédemment pour les gaz (p. 72 et suiv.) sont indépendantes de toute hypothèse sur la nature des gaz. Mais cependant une vapeur surchauffée peut se liquéfier facilement par l'effet d'un abaissement suffisant de la température, et il en résulte des difficultés particulières dans l'étude expérimentale de ces vapeurs.

Les expériences de M. Regnault ont fait connaître, pour un grand nombre de gaz, la chaleur spécifique sous pression constante, la densité du gaz et les deux coefficients de dilatation sous pression constante et sous volume constant. Les données expérimentales relatives aux vapeurs surchauffées sont beaucoup plus restreintes.

M. Regnault a déterminé les chaleurs spécifiques d'un certain nombre de vapeurs (1). MM. Fairbairn et Tate ont mesuré, en 1860, les densités de la vapeur d'eau surchauffée à des températures voisines de la température de saturation (2); M. Hirn a publié, en 1862, des résultats analogues relatifs à la vapeur d'eau entre des limites beaucoup plus étendues (3).

Les données expérimentales relatives à la vapeur d'eau sont les suivantes :

1° La chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous la pression de l'atmosphère, entre les températures de 120 et de 225 degrés environ, est égale à 0,48051, d'après les expériences de M. Regnault.

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

(2) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXI, p. 230. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 249.

(3) *Exposition analytique et expérimentale*, 1re édit., tableau IV.

2° Les volumes de la vapeur d'eau surchauffée à diverses pressions et à diverses températures sont donnés par le tableau suivant, dû à M. Hirn.

Pressions en atmosphères	Températures en degrés centigrades.	Volumes de 1 kilog. de vapeur d'eau surchauffée en mètres cubes
1.....	118°,5	1,74
Id.....	141	1,85
Id	148,5	1,87
Id.....	162	1,93
Id..	200	2,08
Id	205	2,14
Id.....	246,5	2,289
2,25.....	200	0,92
3.....	200	0,697
3,5.....	196	0,591
Id.....	201	0,6035
Id...	225	0,636
Id.....	246,5	0,6574
4.....	165	0,4822
Id.....	200	0,522
Id.....	225	0,539
Id.....	246,5	0,5752
5.....	160	0,3758
Id.....	200	0,4095
Id.....	205	0,414

La chaleur spécifique de la vapeur ayant été déterminée par M. Regnault sous la pression de l'atmosphère entre 120 et 225 degrés, il faut se renfermer dans ces limites pour étudier la détente des vapeurs surchauffées. Considérons, par exemple, la vapeur d'eau surchauffée à la pression de l'atmosphère et à la température de 200 degrés : il s'agit de déterminer, au moyen du tableau de M. Hirn, deux des trois coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$.

Les expériences de M. Hirn fournissent les volumes spécifiques

de la vapeur surchauffée à 200 degrés sous cinq pressions différentes, et permettent d'établir la loi de compressibilité de la vapeur surchauffée à la température constante de 200 degrés, entre les pressions de 1 à 5 atmosphères. Si l'on fait le produit de la pression en atmosphères par le volume spécifique, on obtient un nombre sensiblement constant, comme le montre le tableau suivant :

Pressions en atmosphères.	Volumes spécifiques en mètres cubes.	Produits correspondants.
1.....	2,08	2,08
2,25.....	0,92	2,07
3.....	0,697	2,001
4.....	0,522	2,088
5.....	0,4095	2,047

On peut donc supposer que la loi de compressibilité de la vapeur surchauffée à 200 degrés, dans le voisinage de la pression atmosphérique, ne diffère pas sensiblement de la loi de Mariotte, et admettre la relation

$$pv = \text{const.}$$

On déduit de là

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p},$$

$p = 10333^{k}$, $v = 2^{me},08$.

Les expériences de M. Hirn fournissent, en outre, la loi de dilatation de la vapeur d'eau surchauffée entre 118°,5 et 246°,5 sous la pression constante de l'atmosphère. Dans le tableau suivant, Δt représente les différences des températures inscrites dans le tableau de M. Hirn, Δv la différence des volumes spécifiques, et la dernière colonne renferme les valeurs du rapport $\frac{\Delta v}{\Delta t}$.

Digitized by Google

Températures t	Différences Δt	Volumes spécifiques. v	Différences Δv	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
118,5		1,74		
	22,5		0,11	0,0048
141		1,85		
	7,5		0,02	0,0026
148,5		1,87		
	13,5		0,06	0,0044
162		1,93		
	38		0,15	0,0039
200		2,08		
	5		0,06	0,012
205		2,14		
	41,5		0,149	0,0035
246,5		2,289		

On trouve ainsi, pour le rapport $\frac{\Delta v}{\Delta t}$, des valeurs très-variables; celles qui s'écartent le plus de la moyenne correspondent aux différences de température 7,5 et 5, qui sont les plus faibles; la moindre erreur commise dans l'évaluation des volumes influe d'une manière considérable sur la valeur du coefficient $\frac{\Delta v}{\Delta t}$. Pour éclaircir cette question, nous avons construit une courbe (*fig.* 13) ayant pour abscisses les températures comptées à partir de 118°,5, et pour ordonnées les volumes correspondants comptés à partir du volume 1,74, qui correspond à la température de 118°,5, de sorte que les abscisses ont pour valeur $t - 118,5$, et les ordonnées ont pour valeur $v - 1,74$.

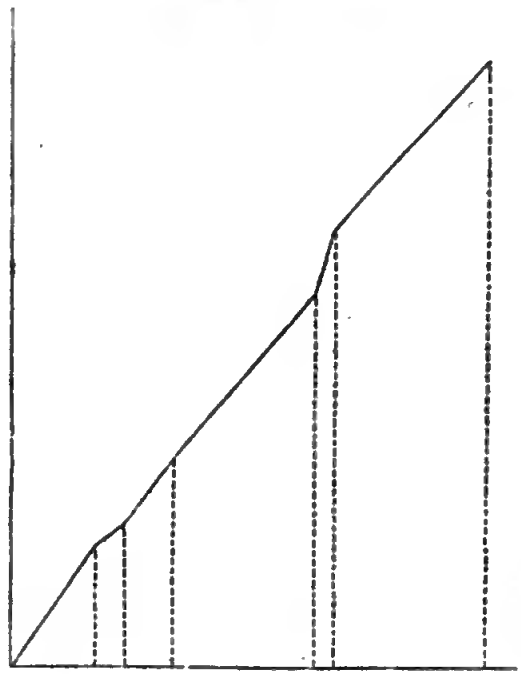
La ligne brisée ainsi obtenue s'écarte, en général, très-peu d'une ligne droite, sauf aux points qui correspondent aux températures de 141 et de 205 degrés; de sorte que la valeur moyenne $\frac{\Delta v}{\Delta t} = 0,0035$, qui correspond aux températures de 205 degrés et de 246°,5, ne paraît pas inspirer une grande confiance. Pour avoir une valeur approchée de $\frac{dv}{dt}$ à 200 degrés, il vaut mieux prendre

la valeur $\frac{\Delta v}{\Delta t}$, qui correspond à l'intervalle de 200 degrés à 246°,5,

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{0,209}{46,5} = 0,00449;$$

ce nombre s'écarte peu d'ailleurs des valeurs 0,0048 et 0,0044

Fig. 13.



inscrites dans le tableau précédent. Nous prendrons ainsi pour valeur de $\frac{dv}{dt}$, relative à la vapeur d'eau surchauffée sous la pression de l'atmosphère à 200 degrés, au moins comme approximation,

$$\frac{dv}{dt} = 0,00449.$$

Lorsqu'il s'agissait des gaz, il y avait avantage à introduire la notation des coefficients de dilatation sous pression constante et

sous volume constant, qui sont habituellement employés dans les calculs. Au contraire, nous conservons ici les coefficients $\frac{dv}{dp}$, $\frac{dv}{dt}$; en joignant à ces deux coefficients la chaleur spécifique C sous pression constante de la vapeur surchauffée, il devient facile d'étudier le phénomène de la détente de la vapeur surchauffée sans variation de chaleur.

Il suffit d'exprimer, comme on l'a fait pour les gaz, que la détente a lieu sans variation de chaleur, $dQ = 0$, pour avoir les trois formes de la loi élémentaire, suivant qu'on prend pour variables indépendantes v et t, v et p ou bien p et v.

1° $l\,dv + c\,dt = 0$. En tenant compte des équations (36) et (9),

$$l = -\mathrm{AT}\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dv}.$$

D'après l'équation (5),

$$c = \mathrm{C} + \mathrm{AT}\left(\frac{dv}{dt}\right)^2\frac{dv}{dp}.$$

En reportant ces valeurs dans la première équation, on a

$$(44\,a)\qquad \left[\mathrm{C} + \mathrm{AT}\left(\frac{dv}{dt}\right)^2\frac{dp}{dv}\right]dt - \mathrm{AT}\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dv}\,dv = 0.$$

Le coefficient $\frac{dp}{dv}$ est négatif, dt est de signe contraire à dv. Cette équation fait connaître l'abaissement de température qui résulte, pour la vapeur surchauffée, d'un accroissement infiniment petit de volume, sans variation de chaleur.

2° $\mathrm{C}\,dt + h\,dp = 0$. En éliminant h au moyen de la rela-

tion (41),

$$(45\,a) \qquad C\,dt - AT\frac{dv}{dt}\,dp = 0.$$

Sous cette seconde forme, on obtient la variation de température qui correspond à une variation infiniment petite de pression sans variation de chaleur.

3° $\lambda\,dv + k\,dp = 0$. On peut éliminer λ et k au moyen des relations (39) et (40), ou plus simplement éliminer dt entre les deux dernières équations (44 a) et (45 a),

$$(46\,a) \qquad C\,dv - \left[C\frac{dv}{dp} + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2\right]dp = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation infiniment petite de volume qui correspond à une variation infiniment petite de pression, sans variation de chaleur, ou réciproquement.

Les trois relations (44 a), (45 a) et (46 a) sont d'ailleurs applicables à tous les corps en général; on les écrit sous d'autres formes pour les solides, les liquides ou les gaz, en exprimant les coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$ au moyen des coefficients directement fournis par l'expérience dans chaque cas particulier.

Si l'on désigne comme précédemment (p. 76) par *coefficient de détente* le rapport

$$m = -\frac{v}{p}\,\frac{dp}{dv},$$

dans lequel dp est la variation de pression qui correspond à une variation infiniment petite de volume, sans variation de chaleur, telle que la donne l'équation précédente,

$$m = -\frac{v}{p}\,\frac{C}{C\frac{dv}{dp} + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2}.$$

Digitized by Google

Dans le cas particulier de la vapeur d'eau surchauffée à 200 degrés sous la pression de l'atmosphère,

$$C = 0,48, \quad \frac{dv}{dt} = 0,00449, \quad \frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p} = -0,000201,$$

$$m = 1,30.$$

Pour avoir la loi de détente finie, il faudrait savoir comment varient les coefficients C, $\frac{dv}{dp}$, $\frac{dv}{dt}$, lorsque l'on fait varier deux des trois variables p, v, t. Il y a lieu de faire ici la même remarque que pour les gaz. La solution du problème général est encore beaucoup plus difficile pour les vapeurs surchauffées que pour les gaz, par suite du manque de données expérimentales.

M. Zeuner a supposé, *à priori*, que l'équation de la ligne adiabatique des vapeurs surchauffées puisse se représenter comme celle des gaz parfaits par la relation $pv^m = \text{const.}$; il a trouvé que la valeur $m = \frac{4}{3}$ se trouve justifiée par l'exactitude des conséquences qu'il en déduit. M. Cazin, dans une note qui accompagne la traduction de l'ouvrage de M. Zeuner (1), remarque que cette valeur $m = \frac{4}{3}$ s'accorde assez bien avec les récentes expériences qu'il a faites en collaboration avec M. Hirn (2). La valeur $m = 1,30$, que nous avons trouvée pour la vapeur d'eau surchauffée à 200 degrés, sous la pression de l'atmosphère, s'écarte peu de $\frac{4}{3}$.

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 448.

(2) *Mémoire sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée*; par MM. G.-A. Hirn et A. Cazin (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 349).

VII. — Chaleur de dilatation des liquides.

La chaleur de dilatation des liquides s'obtient immédiatement en remplaçant, dans la formule générale de M. Thomson (36), $\frac{dp}{dt}$ par la valeur déduite de la relation (14)

$$l = \mathrm{AT}\frac{v_0 \alpha}{v\beta}. \tag{48}$$

La chaleur de dilatation a le même signe que le coefficient de dilatation α sous pression constante; de sorte que l est positif pour les liquides qui se dilatent lorsque la température s'élève, ce qui est le cas ordinaire, et négatif pour les liquides qui se contractent par la chaleur, comme cela a lieu pour l'eau entre zéro et la température de 4 degrés, qui correspond au maximum de densité de ce liquide.

VIII. — Chaleur spécifique des liquides sous volume constant.

En reportant cette valeur de l dans la relation (5) et en tenant compte, en outre, de l'expression de $\frac{dv}{dt}$ (10),

$$\mathrm{C} = c + \mathrm{AT}\frac{(v_0 \alpha)^2}{v\beta}. \tag{49}$$

Cette relation permet de déterminer la chaleur spécifique c d'un liquide sous volume constant; elle montre que la chaleur spécifique à volume constant est toujours inférieure à la chaleur spécifique sous pression constante, quel que soit le signe du coefficient de dilatation α sous pression constante.

Les deux chaleurs spécifiques de l'eau sont égales à la tem-

Digitized by Google

pérature qui correspond au maximum de densité; aux autres températures, ces deux chaleurs spécifiques diffèrent peu entre elles.

IX. — Effets thermiques produits par la compression des liquides.

Les effets qui correspondent à une transformation élémentaire éprouvée par un liquide, sans variation de chaleur, s'obtiennent, comme pour les gaz, en égalant successivement à zéro les trois expressions de dQ, (2), (3) et (4).

1° $l\,dv + c\,dt = 0$. En remplaçant l par sa valeur (48), on a

$$(50) \qquad AT\frac{v_0\alpha}{v\beta}\,dv + c\,dt = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation de température qui correspond à une variation infiniment petite de volume éprouvée par le liquide. Si l'on suppose que le volume du liquide diminue, dv est négatif, dt est de même signe que α, de sorte qu'une compression a pour effet d'échauffer ou de refroidir le liquide, suivant que ce liquide augmente ou diminue de volume lorsqu'on le chauffe sous pression constante.

2° $C\,dt + h\,dp = 0$. Si l'on élimine h au moyen des relations (41) et (10),

$$(51) \qquad C\,dt - AT v_0 \alpha\,dp = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation de température qui correspond à une variation infiniment petite de pression; elle conduit à la même remarque que la relation précédente.

3° $\lambda\,dv + k\,dv = 0$. En éliminant de la même manière λ et k, on obtient la troisième relation, qui peut d'ailleurs se déduire

des deux précédentes, (50) et (51), en éliminant dt,

$$(52) \qquad C\,dv + cv\theta\,dp = 0.$$

Cette équation fait connaître la variation de volume qui correspond à une variation infiniment petite de pression, lorsque le liquide ne reçoit pas de chaleur de l'extérieur et ne cède pas de chaleur aux corps environnants.

Ces relations (50), (51), (52) s'appliquent au cas d'un changement de volume infiniment petit éprouvé par un liquide dont la transformation a lieu sans variation de chaleur; les quantités C, c, α, θ se rapportent à un état du liquide déterminé par deux des trois variables p, v, t. Pour déterminer les effets qui correspondent à un changement de volume fini, il devient nécessaire de connaître, en général, la relation qui lie les trois variables p, v, t, et de pouvoir exprimer les coefficients C, c, α, θ en fonction de deux de ces variables; au moyen de ces données expérimentales, la question se réduirait à un problème de pure analyse, comme on l'a déjà remarqué à propos des gaz et des vapeurs surchauffées.

A défaut d'expériences, on applique par approximation les relations précédentes au cas de transformations finies. Dans le cas des liquides, les variations de température sont d'ailleurs extrêmement faibles. M. Regnault a établi qu'une compression de 10 atmosphères, exercée subitement sur l'eau, ne produit pas une élévation de température d'un cinquantième de degré centigrade [1]. M. Joule a repris l'étude de cette question en appliquant à la mesure des températures des procédés thermo-électriques très-délicats [2], et il a obtenu des nombres qui s'accordent

---

[1] *Relation des expériences, etc.*, p. 464.

[2] *Transactions philosophiques* pour 1858, p. 133. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 238.

assez bien avec la formule (51), établie pour la première fois par M. W. Thomson [1], comme le montrent les tableaux suivants :

Température de l'expérience.	Pression en kilogrammes par décimètre carré.	Valeur de dt calculée.	Valeur de dt observée.
	Expériences sur l'eau.		
1°,20	2618k,6	— 0°,0083	— 0°,0071
5,00	Id.	+ 0,0044	+ 0,0027
11,69	Id.	+ 0,0244	+ 0,0197
11,69	Id.	+ 0,0166	+ 0,0197
18,00	Id.	+ 0,0312	+ 0,0333
18,76	Id.	+ 0,0315	+ 0,0317
30,00	Id.	+ 0,0544	+ 0,0563
31,37	1616,8	+ 0,0394	+ 0,0353
40,40	Id.	+ 0,0450	+ 0,0476
	Expériences sur l'huile de baleine.		
16,00	819,1	+ 0,0792	+ 0,0886
17,29	1616,8	+ 0,1686	+ 0,1758
16,27	2618,6	+ 0,2633	+ 0,2837

X. — Vitesse du son dans les liquides.

En éliminant dp entre la relation (27), qui s'applique à tous les fluides en général, et la relation (52), qui est particulière aux liquides, on obtient, pour la vitesse du son dans un liquide,

$$V = \sqrt{\frac{1}{\Delta 6}\,\frac{C}{c}}. \tag{53}$$

Cette formule est identique à celle que M. Duhamel avait

[1] *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, 2e partie, 1851.

obtenue, en 1839, par une voie différente [1]. La formule de M. Duhamel, en y introduisant les notations précédentes, est

$$V = \sqrt{\frac{1}{\Delta}\frac{k}{h}\frac{C}{c}},$$

les quantités h et k ont la signification suivante, d'après ce passage du Mémoire cité : « Soient D et p_0 la densité et la pression » initiale, $D(1+h)$ et p_0+k ce que sont ces deux quantités » à une même température... »

Il suit de là que si l'on représente par 1 le volume du liquide, qui, à la pression p_0, possède la densité D, le volume de ce liquide, sous la pression p_0+k, sera, d'après la définition du coefficient de compressibilité, $1-6k$; la densité sera alors $D(1+h)$, et l'on aura

$$1 \times D = (1-6k)D(1+h),$$

$$1+h = \frac{1}{1-6k},$$

et, comme $6k$ est une fraction très-petite par rapport à l'unité,

$$\frac{1}{1-6k} = 1+6k,$$

et, par suite,

$$\frac{k}{h} = \frac{1}{6}.$$

XI. — Effets thermiques produits par la traction des solides.

La formule de M. W. Thomson (51) convient à la fois aux liquides et aux solides; mais il paraît difficile d'observer les effets thermiques produits dans un solide par une compression

---

[1] *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. XIV.

uniforme exercée sur toute sa surface. M. Joule a mesuré l'effet thermique produit par une traction opérée sur un fil dans le sens de sa longueur. On peut appliquer à ce dernier cas les raisonnements qui précèdent avec une légère modification, et l'on retrouve une formule semblable à celle de M. W. Thomson.

Considérons une barre cylindrique verticale, dont le poids soit égal à l'unité, encastrée à sa partie inférieure et supportant un poids P placé sur sa base supérieure; supposons que la barre soit soustraite à toute pression latérale, ce qui aurait lieu, par exemple, si la barre était placée dans le vide. Désignons par z la hauteur de la barre, par t sa température; les trois variables P, z, t sont liées entre elles par une certaine relation analogue à celle qui lie en général les trois variables p, v, t.

Si l'on répète les raisonnements de la page 6, la quantité de chaleur nécessaire pour produire une transformation élémentaire peut se représenter indifféremment par

$$dQ = l_1 dz + c_1 dt,$$
$$dQ = C_1 dt + h_1 dP.$$

Ces expressions de dQ sont analogues aux expressions (2) et (3); les coefficients l_1, c_1, C_1, h_1 sont analogues aux coefficients l, c, C, h. La signification de ces coefficients est simple; C_1, par exemple, représente la chaleur spécifique de la barre sous la pression constante P supportée par la base supérieure, de sorte que $C_1 dt$ représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de la barre de t à $t + dt$, le poids P restant le même.

Lorsque la barre éprouve une transformation élémentaire sans variation de chaleur, $dQ = 0$,

$$C_1 dt + h_1 dP = 0.$$

Pour avoir la variation de température qui correspond à une variation infiniment petite du poids P, il faut évaluer h_1.

Si l'on répète les raisonnements de la page 8, on obtient une relation analogue à la relation (6), dans laquelle l est remplacé par l_1, v par z et p par P,

$$h_1 = l_1 \frac{dz}{dP}.$$

De même, en répétant les raisonnnements de la page 68 (*fig.* 12), on trouve une expression de l_1 analogue à celle de l (36),

$$l_1 = AT \frac{dP}{dt},$$

de sorte que

$$h_1 = AT \frac{dP}{dt} \frac{dz}{dP}.$$

Mais d'après le raisonnement de la page 10, on a la relation, analogue à la relation (9),

$$\frac{dP}{dt} \frac{dz}{dP} = -\frac{dz}{dt},$$

et par suite

$$h_1 = -AT \frac{dz}{dt}.$$

Cette dernière relation est analogue à la relation (41); on aurait pu l'écrire immédiatement.

Or si l'on appelle δ_1 le coefficient de dilatation linéaire de la barre dans le sens de sa longueur, lorsque cette barre supporte le poids P à sa partie supérieure, z_0 la longueur de la barre à la température de la glace fondante,

$$z = z_0(1 + \delta_1 t), \quad \frac{dz}{dt} = z_0 \delta_1,$$

$$h_1 = -AT z_0 \delta_1.$$

En reportant cette valeur de h_1 dans l'équation $dQ = 0$, on a

finalement

$$(54) \qquad dt = \frac{1}{C_1} AT z_0 \delta_1 dP \text{ (1)}.$$

Cette formule fait connaître la variation de température qui accompagne une variation infiniment petite de la pression P exercée sur la barre; si δ_1 est positif, dP est positif dans le cas d'une compression, et négatif dans le cas d'une traction. Les coefficients C_1 et δ_1 se rapportent à un état de la barre déterminé par deux des trois variables P, z, t. Pour avoir l'effet thermique résultant, non plus d'une variation de pression infiniment petite, mais d'une variation de pression finie, il serait nécessaire, non-seulement de connaître la loi de l'élasticité de traction à la température de la glace fondante, mais encore de pouvoir exprimer les coefficients C_1 et δ_1 en fonction des deux variables P et t. Des remarques analogues ont été faites à propos des gaz et des liquides, pages 76 et 89. Tant que la limite d'élasticité n'est pas dépassée, l'expérience apprend que z_0 croît proportionnellement à P, mais les allongements sont si faibles qu'on peut les négliger sans erreur sensible; au contraire on ne sait rien relativement aux valeurs variables des coefficients C_1 et δ_1.

M. Joule a mesuré par des procédés très-délicats les variations de température qui résultent de la traction (2); pour comparer

---

(1) On a donné diverses démonstrations de cette formule. *Voir* à ce sujet :

Paul de Saint-Robert, *Des changements de température produits dans les corps solides de forme prismatique par une traction longitudinale* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Turin*, janvier 1868, ou *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 229);

Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I. p. 216.

(2) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, 1858. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 126.

les résultats de l'expérience avec la théorie, à défaut de données relatives aux coefficients C_1 et δ_1, il a pris pour ces coefficients la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation linéaire qu'on mesure habituellement. On pourra juger par le tableau suivant des écarts qui existent entre les valeurs observées et les valeurs calculées au moyen de ces valeurs approximatives :

	Traction en livres anglaises (1).	Variation de température en degrés centigrades	
		observée.	calculée.
	liv	°	°
Fer	775	— 0,115	— 0,110
Id	Id.	— 0,124	— 0,110
Id	725	— 0,101	— 0,107
Acier	775	— 0,162	— 0,125
Fonte	Id.	— 0,160	— 0,112
Id	784	— 0,148	— 0,115
Cuivre	767	— 0,174	— 0,154
Plomb	193	— 0,053	— 0,040
Id	263	— 0,076	— 0,055
Gutta percha	70	— 0,028	— 0,031
Id	150	— 0,052	— 0,066
Caoutchouc vulcanisé	42	+ 0,114	+ 0,137
Bois de pin	200	— 0,017	— 0,023
Laurier	400	— 0,059	— 0,060
Pin à fibres irrégulières	14	— 0,006	— 0,009
Laurier imprégné d'eau	200	+ 0,003	+ 0,001

Tandis que les métaux se refroidissent par l'effet de l'étirement, le caoutchouc vulcanisé offre l'exemple d'un corps qui s'échauffe dans les mêmes circonstances. Ce corps a été l'objet d'une étude particulière de la part de M. Joule : les principaux résultats sont les suivants.

La densité du caoutchouc vulcanisé, prise avec la balance hydrostatique, diminue à mesure que la température s'élève. Le

(1) 1 livre = $0^{kg},454$.

coefficient de dilatation linéaire δ est par conséquent positif; ce coefficient est supérieur à celui des corps solides en général.

Le même fragment de caoutchouc soumis à une faible traction longitudinale se refroidit en s'allongeant; en augmentant peu à peu le poids tenseur, l'effet thermique devient d'abord moins sensible, puis change de sens, de sorte que, pour un poids tenseur suffisant, le caoutchouc vulcanisé s'échauffe par l'étirement, comme l'indique le tableau précédent.

Le même fragment de caoutchouc vulcanisé, soumis à cette dernière traction, se contracte lorsque la température s'élève, de sorte que dans ce cas δ_1 est négatif tandis que δ est positif.

L'exemple du caoutchouc montre avec quelle réserve, en général, on doit se servir de la valeur connue du coefficient δ, mesuré lorsque le corps supporte la pression uniforme de l'atmosphère sur toute sa surface, lorsqu'on remplace approximativement le coefficient de dilatation linéaire sous traction constante δ_1 par δ, dans le but de confronter la formule (54) avec l'expérience.

Dans le cas du caoutchouc vulcanisé, la substitution de δ à δ_1 dans la formule (54) correspondrait à un résultat en désaccord complet avec l'expérience, puisque dans ce cas la formule indiquerait toujours un abaissement de température, tandis que le caoutchouc peut au contraire s'échauffer par suite de l'étirement qu'il subit. Au contraire, si l'on introduit dans la formule (54) la véritable valeur de δ_1, fournie par l'expérience directe, l'accord entre la théorie et l'expérience est très-satisfaisant, comme le montre le tableau précédent.

M. Edlund [1] a observé depuis les effets thermiques produits par la traction longitudinale des fils métalliques dans des limites plus étendues que M. Joule; ainsi il a observé sur un fil d'acier

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 245, et 4e série, t. VIII, p. 257.

un abaissement de température qui est environ le triple de celui qu'observait M. Joule. Les résultats des expériences de M. Edlund présentent avec la formule (54) un accord beaucoup moins satisfaisant que les résultats obtenus par M. Joule; il faut attribuer cet écart apparent à l'absence de données expérimentales relatives aux coefficients δ_1 et C_1, et l'on doit s'attendre à ce que ces coefficients diffèrent d'autant plus des nombres δ et C, par lesquels on les remplace comme première approximation, que les fils sont soumis à des tractions plus considérables.

Digitized by Google

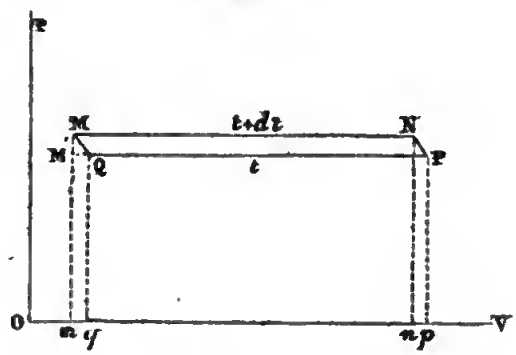
CHAPITRE V.

APPLICATION DU THÉORÈME DE CARNOT AUX CHANGEMENTS D'ÉTAT.

I. — Vaporisation.

Considérons un certain poids de liquide à la température $t + dt$ en contact avec un autre poids de sa vapeur saturée à la même température ; représentons par Om (*fig.* 14) la somme des

Fig. 14.



volumes occupés par le liquide et sa vapeur, par Mm la tension maximum de la vapeur à la température $t + dt$, tension qui dépend uniquement de la température.

Appliquons au liquide et à la vapeur qui le surmonte la même série de transformations que dans le cycle de Carnot (p. 38) :

1° Supposons que l'on fournisse de la chaleur à la tempéra-

ture constante $t + dt$, de manière à vaporiser une nouvelle quantité de liquide, la tension de la vapeur Mm reste constante et le point figuratif décrit une ligne isothermique MN parallèle à l'axe des volumes.

2° On détend la vapeur en diminuant la pression, sans variation de chaleur; la température du liquide et de la vapeur qui le surmonte s'abaisse. Supposons la modification infiniment petite, le point N décrit une courbe adiabatique que l'on peut représenter par l'élément rectiligne NP; la température s'abaisse de $t + dt$ à t degrés, une nouvelle quantité de vapeur se forme au-dessus du liquide (¹), et, à la fin de cette deuxième modification, supposée infiniment petite, la tension de la vapeur est la tension maximum p qui correspond à la température t.

3° On comprime la vapeur à la température constante t, par conséquent sous la pression constante p; une portion de la vapeur se condense et cède de la chaleur à l'extérieur au réfrigérant. Le point figuratif P décrit une ligne isothermique parallèle à l'axe des volumes.

4° On arrête la compression lorsque le point figuratif atteint la position Q, telle qu'en comprimant la vapeur à partir du point Q, sans variation de chaleur, on arrive au point M, c'est-à-dire qu'on ramène le liquide et la vapeur à l'état initial. Le point Q est l'intersection de la ligne isothermique PQ avec la courbe adiabatique MQ ou plutôt l'élément rectiligne MQ que suivrait le point figuratif si l'on détendait la vapeur à partir du point M sans variation de chaleur en produisant une modification infiniment petite analogue à la modification infiniment petite NP. Si dans cette transformation élémentaire MQ, une certaine quantité de vapeur se forme à la surface du liquide, dans la transfor-

(¹) Le même raisonnement subsiste si, pendant cette détente élémentaire, il y a condensation partielle de la vapeur.

mation inverse QM, la même quantité de vapeur se condense.

Le cycle est fermé et réversible.

Le travail effectué est mesuré par l'aire du trapèze MNPQ, dont les bases diffèrent infiniment peu, de sorte que cette aire, à un infiniment petit près, a pour mesure QP × MM'. Si l'on désigne par ϖ le poids de la vapeur condensée dans la transformation PQ, par v le volume de l'unité de poids du liquide à la température t sous la pression p, par v' le volume de l'unité de poids de la vapeur saturée à cette même température t, $(v'-v)\varpi$ est la diminution PQ éprouvée par la somme des volumes du liquide et de la vapeur dans la troisième transformation. D'un autre côté, MM' est l'accroissement de la tension maximum p de la vapeur lorsque la température s'élève de t à $t+dt$, et comme p est une une fonction de t, $MM' = \frac{dp}{dt}\,dt$. Le travail effectué est donc

$$(v'-v)\varpi\frac{dp}{dt}\,dt.$$

La quantité de chaleur équivalente est

$$A(v'-v)\varpi\frac{dp}{dt}\,dt.$$

La quantité de chaleur transportée sur le réfrigérant dans la transformation PQ est la chaleur cédée par le poids ϖ de vapeur, ou, ce qui est la même chose, la chaleur nécessaire pour transformer le poids ϖ du liquide à la température t et à la pression p en vapeur saturée à la même température. Si l'on désigne par L la *chaleur latente de vaporisation*, ou plus simplement, avec M. Clausius, la *chaleur de vaporisation* du liquide à la température t, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour réduire en vapeur saturée à la température t, l'unité de poids du liquide à la même température sous la pression p, la chaleur

transportée sur le réfrigérant dans la transformation PQ est

$$L\varpi.$$

En appliquant le théorème de Carnot on a, d'après la relation (30),

$$\frac{A(v'-v)\varpi\frac{dp}{dt}dt}{L\varpi} = \frac{dt}{T},$$

ou, après simplification,

$$(55) \qquad L = AT(v'-v)\frac{dp}{dt} \text{ (1)}.$$

On représente habituellement par u la différence des volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide à la même température; la relation précédente s'écrit alors sous la forme

$$L = ATu\frac{dp}{dt}.$$

---

(1) Clapeyron, en 1834 (*Journal de l'École Polytechnique*), avait obtenu la formule $L = C(v'-v)\frac{dp}{dt}$, en désignant par C une fonction de la température qui est la même pour tous les corps et qui a reçu plus tard le nom de *fonction de Carnot*. M. Helmholtz, en 1847 (*Mémoire sur la conservation de la force*), a déterminé la forme de cette fonction en comparant une des équations de Clapeyron avec une autre équation établie par M. Holtzmann en 1845 (*Sur la chaleur et l'élasticité des gaz et des vapeurs*). L'équation (55) a été donnée pour la première fois par M. Clausius, en 1850 (*Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I).

II. — Densité des vapeurs saturées.

Lorsque l'on connaît la chaleur de vaporisation d'un liquide, le volume spécifique de ce liquide, et lorsque l'on possède en outre la table des tensions maxima de la vapeur, on peut calculer aisément, au moyen de la relation précédente, le volume spécifique de la vapeur saturée à une température quelconque.

Prenons comme exemple la vapeur d'eau saturée :

1° Les expériences de M. Regnault, sur les tensions de la vapeur d'eau saturée, permettent de déterminer le rapport $\frac{dp}{dt}$, soit au moyen de la courbe des tensions par un procédé graphique, soit au moyen de la formule empirique qui représente les résultats des expériences,

$$\text{Log}\, p = a - b\alpha^t, \tag{56}$$

dans laquelle a, b, α sont des constantes, Log désigne un logarithme vulgaire.

La différentiation donne immédiatement, en désignant par log un logarithme népérien,

$$\frac{1}{p \log 10}\, dp = - b\alpha^t \log \alpha \times dt,$$

$$\frac{dp}{dt} = - bp\alpha^t \log \alpha \times \log 10.$$

Or, si l'on désigne par μ le module du système de logarithmes vulgaires, c'est-à-dire le nombre constant par lequel il faut multiplier les logarithmes népériens pour passer aux logarithmes

vulgaires,

$$\mu = 0{,}434\,294\,482, \quad \log \alpha = \frac{\operatorname{Log} \alpha}{\mu}, \quad \log 10 = \frac{1}{\mu},$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{\mu^2} bp\alpha^t \operatorname{Log} \alpha;$$

α est une fraction très-voisine de l'unité pour toutes les vapeurs observées, $\operatorname{Log} \alpha$ est négatif, $\frac{dp}{dt}$ est positif.

Dans le cas de la vapeur d'eau, d'après les expériences de M. Regnault,

$$\operatorname{Log} b = 0{,}682\,1547,$$
$$\operatorname{Log} \alpha = \bar{1}{,}997\,231\,1.$$

2° La chaleur de vaporisation L représente, comme on l'a dit, la chaleur absorbée par 1 kilogramme de liquide à la température t pour passer à l'état de vapeur saturée à cette température sous une pression constante p égale à la tension maximum de la vapeur à cette même température t. La chaleur de vaporisation L est égale à la quantité de chaleur abandonnée par 1 kilogramme de vapeur saturée qui se liquéfie à la température t sous la pression constante p; c'est ce qui a lieu dans les expériences de M. Regnault, où la vapeur est amenée, jusque dans le serpentin, avec la force élastique qu'elle possède dans la chaudière.

M. Regnault a déduit de ses expériences une formule empirique qui donne la *chaleur totale de la vapeur saturée à la température t*, ou, par abréviation, la *chaleur totale* λ en fonction de la température. La chaleur totale λ est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à 1 kilogramme du liquide pris à zéro pour l'amener à l'état liquide à la température t et le réduire en vapeur saturée à cette même température t sous la pression p.

Dans le cas de la vapeur d'eau entre zéro et 195 degrés,

$$(57) \qquad \lambda = 606,5 + 0,305\,t.$$

La chaleur totale se compose donc de deux parties, dont l'une, L, est nettement définie, l'autre représente la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'unité de poids du liquide pour l'amener de zéro à la température t. Cette quantité de chaleur dépend nécessairement de la pression supportée par le liquide dans ce trajet de zéro à t degrés, mais comme la dilatation du liquide est généralement très-faible, comme la compressibilité du liquide est également très-petite, on peut prendre sans erreur sensible pour la quantité de chaleur considérée la quantité q de chaleur mesurée par M. Regnault.

Dans le cas de l'eau entre zéro et 191 degrés,

$$(58) \qquad q = t + 0,000\,02\,t^2 + 0,000\,000\,3\,t^3.$$

D'après ce que l'on vient de dire,

$$L = \lambda - q;$$

dans le cas de la vapeur d'eau,

$$(59) \qquad L = 606,5 - 0,695\,t - 0,000\,02\,t^2 - 0,000\,000\,3\,t^3.$$

3° Le volume v du liquide est assez faible par rapport au volume v' de la vapeur pour qu'on puisse regarder le volume v comme étant constant et égal à 1 décimètre cube dans le cas de l'eau. D'après les nouvelles expériences de M. Hirn, le volume occupé par 1 kilogramme d'eau à 200 degrés sous la pression de la vapeur est en effet égal à $1^{\text{lit}},159$ [1].

Au moyen de ces données, on peut calculer v'. La table sui-

---

[1] *Recherches expérimentales sur la capacité calorifique, à de hautes températures, de quelques liquides très-volatils* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 32).

vante est empruntée à l'ouvrage de M. Zeuner [1]; les volumes $v' - v$ sont évalués en mètres cubes.

Températures.	$v'-v$	Températures.	$v'-v$
0.....	210,66	105.....	1,3978
5.....	150,23	110.....	1,1903
10.....	108,51	115.....	1,0184
15.....	79,346	120.....	0,8752
20.....	58,720	125.....	0,7555
25.....	43,963	130.....	0,6548
30.....	33,266	135.....	0,5698
35.....	25,436	140.....	0,4977
40.....	19,644	145.....	0,4363
45.....	15,315	150.....	0,3839
50.....	12,049	155.....	0,3388
55.....	9,5613	160.....	0,3001
60.....	7,6531	165.....	0,2665
65.....	6,1711	170.....	0,2375
70.....	5,0139	175.....	0,2124
75.....	4,1024	180.....	0,1901
80.....	3,3789	185.....	0,1708
85.....	2,8003	190.....	0,1538
90.....	2,3344	195.....	0,1389
95.....	1,9566	200.....	0,1257
100.....	1,6496		

Il est aisé de déduire de ces tables le poids de 1 mètre cube de vapeur saturée à diverses températures. Un kilogramme de vapeur saturée à la température t a pour volume en mètres cubes v'; le poids de 1 mètre cube de vapeur saturée à cette température est donc exprimé en kilogrammes par $\frac{1}{v'}$.

Il devient également facile de déterminer la densité de la vapeur saturée par rapport à l'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, table I, p. 574.

Le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de M. Zeuner [1] montre que cette densité va en croissant avec la température et qu'elle est loin d'être constante comme on le supposait autrefois. La densité d'un gaz ou d'une vapeur par rapport à l'air dans les mêmes conditions de température et de pression n'est constante que si le gaz ou la vapeur suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité que l'air lui-même. Lorsqu'on supposait la densité de la vapeur saturée égale constamment à 0,622, on assimilait sans aucune raison la vapeur à l'air atmosphérique; les poids de vapeur d'eau saturée calculés dans cette hypothèse s'écartent notablement des poids calculés au moyen de la relation (55), dans les températures élevées, comme le montre le tableau.

Pression de la vapeur saturée en atmosphères.	Températures en degrés centigrades.	Poids de 1 mètre cube de vapeur saturée en kilogrammes d'après la relation (55).	Densités de la vapeur saturée par rapport à l'air.	Poids de 1 mètre cube de vapeur saturée en kilogrammes d'après l'ancienne hypothèse.
0,1	46,21	0,0687	0,621	0,0688
0,5	81,71	0,3153	0,633	0,3098
1	100,00	0,6059	0,640	0,5892
2	120,60	1,1631	0,648	1,1167
5	152,22	2,7500	0,662	2,5841
10	180,31	5,2703	0,676	4,8479

MM. W. Fairbairn et Tate ont publié en 1860 les résultats de recherches expérimentales sur la densité de la vapeur d'eau [2] qui s'accordent d'une manière remarquable avec les nombres déduits de la formule de M. Clausius (55).

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 280.

(2) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXI, p. 230. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 249.

III. — Chaleur spécifique des vapeurs saturées.

Considérons de nouveau la série de transformations définie par le cycle MNPQ (*fig.* 14). Désignons par μ le poids de l'eau et par m le poids de la vapeur saturée au début des opérations, lorsque le point figuratif occupe la position M; appelons m_1 le poids de vapeur formée dans la première transformation MN, m_2 le poids de vapeur formée dans la seconde transformation NP, m_3 le poids de vapeur condensée dans la troisième transformation PQ, m_4 le poids de vapeur condensée dans la quatrième et dernière transformation QM. On se rappelle que les modifications MN et PQ sont finies, tandis que les deux autres modifications NP, QM sont infiniment petites; les poids m_1 et m_3 sont donc finis, les poids m_2 et m_4 sont tous deux infiniment petits. D'ailleurs le cycle étant fermé, la vapeur formée dans le trajet MNP se condense dans le trajet PQM,

$$(\alpha) \qquad m_1 + m_2 = m_3 + m_4.$$

La transformation PQ a lieu à la température constante t comptée sur l'échelle centigrade ou T comptée à partir du zéro absolu; la chaleur de vaporisation L est une fonction de cette température. La transformation MN a lieu à une température $t + dt$ infiniment peu supérieure à la première; la chaleur de vaporisation à cette température $t + dt$ est

$$L + \frac{dL}{dt}\,dt.$$

Dans le trajet MN, la quantité de chaleur cédée par le foyer est

$$\left(L + \frac{dL}{dt}\,dt\right) m_1;$$

dans le trajet PQ, la quantité de chaleur cédée au réfrigérant est Lm_3.

En appliquant le théorème de Carnot, on a, d'après la relation (30),

$$(6) \qquad \left(L + \frac{dL}{dt}\,dt\right) m_1 - Lm_3 = Lm_3 \frac{dt}{T}.$$

Au point Q, le poids du liquide est

$$\mu - m_1 - m_2 + m_3 = \mu - m_4,$$

le poids de la vapeur est

$$m + m_1 + m_2 - m_3 = m + m_4.$$

Dans la transformation élémentaire QM, le poids de vapeur m_4 se condense et abandonne la quantité de chaleur Lm_4; cette quantité de chaleur est employée à réchauffer le liquide, dont le poids est $\mu - m_4$ et la vapeur, dont le poids est $m + m_4$, de manière à élever la température du liquide et de la vapeur de t à $t + dt$, la vapeur restant saturée.

Cette dernière condition mérite de fixer l'attention. Supposons, d'une manière générale, que 1 kilogramme de liquide s'échauffe de t_0 à t sous une pression variable, égale pour chaque température à la pression de la vapeur saturée qui lui correspond, le liquide absorbe dans cette transformation une quantité de chaleur q; si la température s'élève de t_0 à $t + dt$ dans les mêmes conditions, cette seconde transformation exige une quantité de chaleur $q + dq$. Le rapport

$$\frac{dq}{dt} = C_1$$

est la chaleur spécifique du liquide à la température t, lorsque la transformation éprouvée par le liquide s'accomplit de telle sorte que le liquide soit toujours soumis à une pression égale à la pression de sa vapeur saturée. La quantité q de chaleur est dis-

tincte de celle qu'il faudrait fournir au liquide pour le porter de t_0 à t sous une pression constante, et cette nouvelle chaleur spécifique C_1 est distincte de la chaleur spécifique du liquide sous la pression constante p, que nous continuerons à désigner par C.

Les mêmes considérations s'appliquent à la vapeur saturée. Supposons, d'une manière générale, que 1 kilogramme de vapeur saturée s'échauffe de t_0 à t, en restant à l'état de vapeur saturée sous une pression par conséquent variable, égale pour chaque température à la pression de la vapeur saturée qui lui correspond, la vapeur absorbe dans cette transformation une quantité de chaleur q; si la température s'élève de t_0 à $t + dt$ dans les mêmes conditions, cette seconde transformation exige une quantité de chaleur $q + dq$. Le rapport

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_1$$

est la *chaleur spécifique de la vapeur saturée à la température t*, lorsque la transformation éprouvée par la vapeur saturée s'accomplit de telle sorte qu'elle reste constamment saturée. Le coefficient γ_1, qui joue un rôle important dans la théorie des vapeurs saturées, a été introduit dans la thermodynamique en 1850, par M. Clausius [1].

Dans la transformation élémentaire QM, le poids m_4 de vapeur abandonne, en se condensant, la quantité de chaleur Lm_4, le poids $\mu - m_4$ de liquide absorbe la quantité de chaleur $(\mu - m_4)C_1 dt$, le poids $m + m_4$ de vapeur saturée absorbe la quantité de chaleur $(m + m_4)\gamma_1 dt$ et, comme la transformation élémentaire QM a lieu sans variation de chaleur,

$$Lm_4 = (\mu - m_4)C_1 dt + (m + m_4)\gamma_1 dt.$$

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, p. 39.

Une relation analogue s'applique à la modification élémentaire NP ou à son inverse PN. Au point P, le poids du liquide est $\mu - m_1 - m_2$, le poids de la vapeur est $m + m_1 + m_2$. Dans la transformation élémentaire PN, le poids de vapeur m_2 se condense et abandonne la quantité de chaleur Lm_2; cette quantité de chaleur est employée à élever de dt la température du poids d'eau $\mu - m_1 - m_2$ et du poids de vapeur $m + m_1 + m_2$,

$$Lm_2 = (\mu - m_1 - m_2)C_1 dt + (m + m_1 + m_2)\gamma_1 dt.$$

En retranchant membre à membre ces deux dernières équations

$$L(m_4 - m_2) = (m_1 + m_2 - m_4)C_1 dt - (m_1 + m_2 - m_4)\gamma_1 dt,$$

ou bien, en tenant compte de l'équation (α),

$$m_4 - m_2 = m_1 - m_3, \quad m_1 + m_2 - m_4 = m_3,$$

la dernière relation peut s'écrire

$$L(m_1 - m_3) = m_3 C_1 dt - m_3 \gamma_1 dt.$$

En retranchant membre à membre cette équation de l'équation (6) et divisant par dt, on a

$$\frac{dL}{dt} m_1 = \left(\frac{L}{T} - C_1 + \gamma_1\right) m_3.$$

D'ailleurs, si l'on remarque que les poids de vapeur m_2, m_4 sont infiniment petits par rapport à m_1 et m_3, la relation (α) permet de remplacer définitivement m_1 par m_3 et l'on a finalement

$$(60) \qquad \gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T}.$$

Cette relation a été obtenue pour la première fois par M. Clausius, en 1850 [1], et appliquée par lui à la vapeur d'eau au moyen des données fournies par les expériences de M. Regnault.

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, p. 41.

La formule empirique (59) donne L en fonction de t,

$$\frac{dL}{dT} = -0{,}695 - 0{,}00004\,t - 0{,}0000009\,t^2.$$

La chaleur spécifique C_1 n'a pas été l'objet de mesures directes; M. Clausius a montré que cette chaleur spécifique C_1 est liée à la chaleur C sous pression constante par une relation simple (¹).

Lorsqu'on prend la pression et la température pour variables indépendantes, la quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire est, en général (3),

$$dQ = C\,dt + h\,dp.$$

Mais si l'on suppose que le liquide pendant l'échauffement soit soumis à une pression égale à la pression de la vapeur saturée qui correspond à la température du liquide, les deux variables p et t cessent d'être indépendantes; elles sont liées par la relation (56), qui est la formule empirique des tensions maxima de la vapeur.

La pression p est alors une fonction de la température

$$dp = \frac{dp}{dt}\,dt,$$

$$dQ = C\,dt + h\frac{dp}{dt}\,dt.$$

Par définition (p. 108),

$$C_1 = \frac{dQ}{dt};$$

par suite,

$$C_1 = C + h\frac{dp}{dt}.$$

(¹) *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire IX, p. 404.

Digitized by Google

En remplaçant h par sa valeur (41),

$$(61) \qquad C_1 = C - AT \frac{dv}{dt} \frac{dp}{dt}.$$

M. Clausius a appliqué en particulier cette relation à l'eau prise à la température de 100 degrés. Dans ce cas, d'après M. Kopp,

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}0000008;$$

d'après la table de M. Regnault,

$$\frac{dp}{dt} = 370,$$

$$C_1 = C - 0{,}00026.$$

C est très-voisin de l'unité; si l'on prend pour C la valeur déduite de la formule empirique de M. Regnault (58),

$$(62) \qquad C = \frac{dq}{dt} = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2.$$

A 100 degrés,

$$C = 1{,}013,$$

$$C_1 = 1{,}01274.$$

La différence entre les deux valeurs de C et C_1 est assez faible pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en tenir compte dans les calculs numériques relatifs aux vapeurs, et, dorénavant, nous prendrons, lorsqu'il s'agira des vapeurs, pour C_1 la valeur C (62).

Dans le cas de la vapeur d'eau, γ_1 est négatif, comme le montre le tableau suivant, emprunté au Mémoire de M. Clausius.

Température en degrés centigrades.	Chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée.
0	— 1,916
50	— 1,465
100	— 1,133
150	— 0,879
200	— 0,676

Digitized by Google

Cette valeur négative de γ_1 a une signification importante, comme on va le voir. Mais, auparavant, on peut faire une remarque relativement à la relation (61). Cette relation s'applique à tous les états de la matière et par conséquent aux vapeurs.

Considérons 1 kilogramme de vapeur saturée à la température t et par conséquent à la pression p et supposons que l'on échauffe ce poids de vapeur en maintenant constante la pression p : la vapeur se surchauffe. Si l'on appelle dq la quantité de chaleur absorbée par le kilogramme de vapeur pour une élévation de température dt, le rapport

$$\frac{dq}{dt} = \gamma$$

est la chaleur spécifique de la vapeur surchauffée sous la pression constante p à la température t et, d'après la relation (61),

$$\gamma_1 = \gamma - \mathrm{AT}\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt}. \tag{63}$$

Le rapport $\frac{dv}{dt}$ se rapporte ici à la dilatation de la vapeur surchauffée sous la pression constante p. La chaleur spécifique de la vapeur saturée γ_1 étant déterminée par la relation (60), on voit, d'après (63), que la détermination de γ se trouve liée à la loi de dilatation de la vapeur lorsqu'elle se surchauffe à partir de la saturation sous une pression constante égale à la pression de la vapeur primitivement saturée.

Supposons par exemple qu'il s'agisse de la vapeur d'eau primitivement saturée à 100 degrés, sous la pression de l'atmosphère par conséquent. La table de M. Zeuner (p. 105) donne, pour le volume spécifique de cette vapeur, $v = 1^{mc},6496$; les expériences de M. Hirn (p. 80) nous apprennent qu'à 118°,5, le volume spécifique de la vapeur surchauffée sous la pression de l'atmosphère est $1^{mc},74$.

La valeur moyenne de $\frac{dv}{dt}$ sous la pression de l'atmosphère dans l'intervalle de 100 à 118°,5 est donc

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1,74 - 1,6496}{18,5} = \frac{0,904}{185}.$$

D'ailleurs,

$$\frac{dp}{dt} = 370, \quad T = 373, \quad \gamma_1 = -1,133;$$

on déduit de là,

$$\gamma = 0,453.$$

D'après les expériences de M. Regnault (p. 79), la chaleur spécifique de la vapeur d'eau surchauffée sous la pression de l'atmosphère entre 120 et 225 degrés est en moyenne 0,48; l'écart entre ces deux valeurs est assez faible. Si l'on songe aux difficultés des méthodes expérimentales, on peut regarder comme satisfaisant l'accord qui existe entre les expériences de M. Regnault et celles de M. Hirn. En même temps, les formules de M. Clausius montrent l'importance, au point de vue de la théorie des vapeurs, des expériences de M. Hirn sur le volume spécifique des vapeurs surchauffées.

IV. — Détente élémentaire d'une vapeur saturée sèche.

Considérons un poids μ de liquide à la température t en contact avec un poids m de sa vapeur saturée à la même température, et supposons que la température éprouve un accroissement infiniment petit; un poids dm de liquide se vaporise et absorbe la quantité de chaleur $L\,dm$, le poids μ de liquide absorbe la quantité de chaleur $\mu C_1\,dt$ et le poids m de vapeur absorbe la quantité de chaleur $m\gamma_1\,dt$. Si l'on désigne par dQ la quan-

tité de chaleur nécessaire pour produire cette transformation élémentaire,

$$(64) \qquad dQ = L dm + \mu C_1 dt + m\gamma_1 dt.$$

Si la transformation élémentaire a lieu sans variation de chaleur, $dQ = 0$. Avant d'examiner le cas général, nous supposerons d'abord que la vapeur saturée soit primitivement sèche, $\mu = 0$,

$$(65) \qquad L dm + m\gamma_1 dt = 0.$$

Cette relation permet d'étudier ce qui arrive lorsqu'une vapeur saturée sèche éprouve une détente élémentaire sans variation de chaleur.

Considérons toujours la vapeur d'eau; la chaleur spécifique de la vapeur saturée γ_1 est négative. Supposons que le volume de la vapeur s'accroisse d'une quantité infiniment petite. *Il y a production de travail externe*, la vapeur se refroidit en se détendant, dt est négatif, $m\gamma_1 dt$ est positif, dm est donc négatif; une portion de la vapeur se condense et fournit, par la condensation, une quantité de chaleur $-L dm$ égale à $m\gamma_1 dt$. Ainsi, la vapeur d'eau saturée sèche qui éprouve une détente infiniment petite doit se condenser partiellement.

Supposons au contraire une compression élémentaire. La température s'élève, dt est positif, $m\gamma_1 dt$ est par conséquent négatif, et pour maintenir la vapeur à l'état de saturation, il faudrait lui enlever la quantité de chaleur $-m\gamma_1 dt$; mais, comme il n'y a pas de liquide qui puisse se vaporiser, la vapeur se surchauffe; la tension de la vapeur est inférieure à la tension maximum qui correspond à la nouvelle température. Ainsi, la vapeur d'eau saturée sèche doit se surchauffer par l'effet de la compression.

La nécessité de la condensation partielle de la vapeur d'eau

Digitized by Google

pendant la détente et d'une surchauffe par la compression a été signalée par M. Clausius, en 1850, comme une conséquence immédiate de la relation (60). Ce résultat important, en contradiction avec toutes les théories admises à cette époque, s'accorde, comme le fait remarquer M. Clausius ([1]), avec cette observation de M. de Pambour : la vapeur qui sort d'une locomotive après avoir effectué son travail a toujours la température pour laquelle la force élastique observée en même temps est un maximum ([2]). M. Rankine arrivait presque en même temps à la même conclusion ([3]). M. Hirn, en 1853, avant d'avoir eu connaissance des travaux de MM. Clausius et Rankine, obtenait un résultat conforme à la théorie. Un cylindre à glaces parallèles renfermait de la vapeur d'eau à haute pression; en laissant échapper un jet de vapeur dans l'atmosphère, un épais brouillard obscurcissait l'intérieur du cylindre ([4]).

En 1862, M. Regnault publiait les résultats de ses expériences sur les chaleurs latentes et les chaleurs spécifiques de plusieurs liquides, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le chlorure de carbone, l'acétone, l'essence de térébenthine ([5]).

M. Hirn appliqua les nombres donnés par M. Regnault à l'équation de M. Clausius, en 1863, et reconnut que la vapeur de sulfure de carbone doit se comporter comme la vapeur d'eau, tandis que la vapeur d'éther, à l'inverse de ce qui a lieu pour l'eau, doit se surchauffer par la détente et se condenser par la compression. M. Hirn montra que ces résultats sont conformes à l'expérience; un flacon renfermant de la vapeur d'éther se

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, p. 44.

([2]) *Théorie des machines à vapeur*, 1844.

([3]) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. 147.

([4]) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, n° 133, p. 129.

([5]) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

Digitized by Google

remplit pendant un instant d'un brouillard très-visible lorsque l'on comprime rapidement la vapeur [1].

Vers la même époque, Athanase Dupré [2], MM. Combes [3] et Zeuner [4] faisaient connaître les résultats relatifs à d'autres liquides. Le tableau suivant donne quelques valeurs de γ_1 pour un certain nombre de liquides à diverses températures [5].

t	γ_1
Sulfure de carbone.	
0	— 0,184
40	— 0,171
80	— 0,164
120	— 0,163
160	— 0,157
Acétone.	
0	— 0,158
70	— 0,065
140	— 0,027
Éther.	
0	+ 0,116
40	+ 0,120
80	+ 0,128
120	+ 0,133
Benzine.	
0	— 0,155
70	— 0,038
140	+ 0,048
210	+ 0,115

(1) *Cosmos*, t. XXII, p. 413, ou *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édit., p. 140.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 87, ou *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 132.

(3) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 124.

(4) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 309.

(5) VERDET, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 260.

Digitized by Google

Chloroforme.

0	— 0,107
40	— 0,047
80	+ 0,001
120	+ 0,050
160	+ 0,072

Chlorure de carbone, C^2Cl^4 ($C = 6$, $Cl = 35,5$).

0	— 0,044
80	— 0,012
160	+ 0,006

On voit que les vapeurs de benzine, de chloroforme et de chlorure de carbone se comportent comme la vapeur d'eau aux basses températures et comme la vapeur d'éther aux températures élevées. Il existe donc pour chacun de ces liquides une température à laquelle correspond une valeur nulle de γ_1; cette température est désignée sous le nom de *température d'inversion*.

On obtient cette température d'inversion en posant $\gamma_1 = 0$ ou, d'après (60),

$$C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = 0. \tag{66}$$

On a trouvé ainsi pour valeurs des températures d'inversion les nombres suivants :

Benzine	118°	(A. Dupré).
Chloroforme	121	(A. Dupré).
	123,48	(M. Cazin).
Chlorure de carbone	127	(A. Dupré).

M. Cazin a montré, en 1865, que les indications de la théorie sont vérifiées par l'expérience d'une manière très-satisfaisante pour la benzine et le chloroforme. D'après ces expériences, les températures d'inversion du chloroforme et de la benzine seraient voisines de 130 et de 120 degrés [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 374.

Commo la valeur de γ_1 croît toujours en même temps que a température pour tous les liquides soumis au calcul, eau, sulfure de carbone, acétone, éther, benzine, chloroforme, chlorure de carbone, il y a lieu de supposer qu'il existe pour chaque liquide en particulier une température d'inversion. Mais pour la plupart de ces liquides, la température d'inversion serait en dehors des limites de température, pour lesquelles les formules empiriques de M. Regnault, relatives à λ et q, sont établies. La température d'inversion de l'eau serait 520 degrés environ d'après M. Rankine et A. Dupré, celle de l'éther serait — 116 degrés d'après A. Dupré.

A la température d'inversion, une vapeur saturée sèche reste saturée par suite d'une détente ou d'une compression infiniment petite; au-dessous de la température d'inversion, la vapeur se condense partiellement par la détente et se surchauffe par la compression, tandis que les phénomènes inverses se manifestent aux températures supérieures à la température d'inversion.

V. — Détente finie d'une vapeur saturée sans variation de chaleur.

Lorsqu'un poids m de vapeur saturée à la température t est en contact avec un poids μ du liquide générateur à la même température, la quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire est donnée en général par la formule (64). Lorsque la transformation élémentaire s'accomplit sans variation de chaleur, $dQ = 0$,

$$(67) \qquad L\,dm + \mu C_1 dT + m\gamma_1 dT = 0.$$

Cette équation fait connaître le poids dm de liquide qui se vaporise ou le poids de vapeur qui se condenso lorsque, par l'ef-

fet d'une variation infiniment petite de volume, la température éprouve une variation infiniment petite dT. Cette équation représente la loi de détente élémentaire d'une vapeur saturée en contact avec son liquide sans variation de chaleur.

Il est facile d'obtenir la loi de détente finie; il suffit de remplacer γ_1 par sa valeur (60). L'équation (67) devient alors, en représentant par M la somme constante $m + \mu$ du poids de la vapeur et du liquide,

$$(68) \qquad L\,dm + MC_1\,dT + m\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right)dT = 0.$$

Posons $\frac{mL}{T} = z$, alors

$$dz = \frac{1}{T^2}\left(TL\frac{dm}{dT} + Tm\frac{dL}{dT} - mL\right)dT.$$

En éliminant dm entre cette dernière relation et la précédente,

$$dz + M\frac{C_1}{T}\,dT = 0$$

ou

$$(69) \qquad d\left(\frac{mL}{T}\right) + M\frac{C_1}{T}\,dT = 0.$$

Cette équation représente, sous une autre forme, la loi de détente élémentaire d'une vapeur saturée en contact avec son liquide, sans variation de chaleur.

Pour passer à la loi de détente finie, il suffit d'intégrer entre les limites de température T_0 et T_1. En désignant par z_0 et z_1 les valeurs correspondantes du rapport $\frac{mL}{T}$,

$$z_1 - z_0 + M\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_1}{T}\,dT = 0.$$

En désignant par m_1 et m_0 les poids de vapeur saturée, par

L_1, L_0 les chaleurs de vaporisation qui correspondent aux températures T_0 et T_1, on a finalement

$$(70) \qquad \frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - M \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_1}{T} dT.$$

Cette équation fait connaître le poids m_1 de vapeur saturée qui existe à la température T_1 au-dessus du liquide lorsque l'état initial du système formé par le liquide et la vapeur saturée est déterminé.

Le volume total occupé par le liquide et la vapeur saturée est facile à évaluer. Si l'on désigne en général par μ le poids du liquide, par m le poids de la vapeur saturée à la température T, par v et v' les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur saturée à cette même température, le volume total occupé par le liquide et la vapeur est

$$(71) \qquad w = \mu v + m v' = M v + m (v' - v).$$

Si l'on remplace $v' - v$ par la valeur déduite de (55),

$$w = M v + \frac{m L}{T} \frac{1}{\left(\frac{dp}{dt}\right)} E.$$

Cette formule permet de vérifier facilement que dans la détente d'une vapeur saturée un accroissement de volume correspond à un abaissement de température. Nous avons admis cette propriété (p. 115) d'après cette simple remarque, que la production du travail extérieur absorbe de la chaleur aux dépens du liquide et de sa vapeur; M. Phillips a montré que cette propriété est une conséquence des formules de M. Clausius [1].

Supposons en effet que la température s'accroisse de dt, il en

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 548.

résulte pour le volume w une variation dw qui a pour valeur, si l'on néglige l'accroissement du volume spécifique v du liquide,

$$dw = d\left(\frac{mL}{T}\right)\frac{E}{\frac{dp}{dt}} - \frac{mL}{T}\frac{\frac{d^2p}{dt^2}}{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}dt.$$

D'après la relation (69),

$$d\left(\frac{mL}{T}\right) = -\frac{MC_1}{T}dT,$$

$$dw = -\left[\frac{MC_1}{T}\frac{E}{\frac{dp}{dt}} + \frac{mL}{T}\frac{\frac{d^2p}{dt^2}}{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}\right]dt.$$

D'après la formule empirique de M. Regnault (56), $\frac{dp}{dt}$ est positif; de plus, les tables de M. Zeuner [1] montrent que $\frac{dp}{dt}$ croît avec la température; $\frac{d^2p}{dt^2}$ est également positif, et, par suite, dt est de signe contraire par rapport à dw.

Il est également facile d'évaluer le travail externe accompli par la vapeur entre les limites de température T_0 et T_1. Le travail élémentaire qui correspond à l'élévation de température dT est le produit de la tension de la vapeur p à la température T par l'accroissement de volume dw ou $p\,dw$.

Le travail total accompli entre les limites de température T_0 et T_1 est

$$\int_{T_0}^{T_1} p\,dw.$$

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, tables.

Si l'on représente la différence des volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide $v - v$ par u, la relation (71) donne

$$dw = M\,dv + d(mu),$$

et, par suite,

$$\int_{T_0}^{T_1} p\,dw = M\int_{T_0}^{T_1} p\,dv + \int_{T_0}^{T_1} p\,d(mu).$$

D'ailleurs,

$$p\,d(mu) = d(p\,mu) - mu\,dp;$$

p est une fonction de la température, $dp = \frac{dp}{dT}dT$; d'après la relation (55),

$$u\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T}E.$$

Si l'on représente par p_0 et p_1 les tensions de la vapeur saturée qui correspondent aux températures T_0 et T_1, par u_0 et u_1 les valeurs correspondantes de u, le travail externe a pour valeur

$$(72)\quad \left\{\begin{aligned} \int_{T_0}^{T_1} p\,dw &= M\int_{T_0}^{T_1} p\,dv \\ &\quad + m_1p_1u_1 - m_0p_0u_0 - E\int_{T_0}^{T_1}\frac{mL}{T}\,dT. \end{aligned}\right.$$

$\frac{mL}{T}$ est une fonction de la température donnée par l'équation (70).

La loi de détente finie d'une vapeur saturée sans variation de chaleur est due à M. Clausius, qui a fait connaître les relations précédentes en 1856 [1].

Dans les applications des formules précédentes, en particulier, lorsqu'il s'agit de la vapeur d'eau, on peut regarder la chaleur

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire V, p. 180.

spécifique du liquide C_1 comme sensiblement constante, et alors l'équation (70) peut s'écrire sous la formule plus simple,

$$\frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - MC_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

ou bien

$$(73) \qquad \frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - MC_1 \log\left(\frac{T_1}{T_0}\right),$$

en désignant par log un logarithme népérien.

L'expression du travail (72) prend également une forme plus simple. Le premier terme $M \int_{T_0}^{T_1} p\,dv$ est négligeable par suite des faibles variations qu'éprouve le volume spécifique du liquide, le dernier terme peut se calculer aisément. D'après la relation précédente (73),

$$\frac{mL}{T} = \frac{m_0 L_0}{T_0} + MC_1 \log T_0 - MC_1 \log T.$$

Par suite,

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{mL}{T}\,dT = \frac{m_0 L_0}{T_0}(T_1 - T_0)$$
$$+ MC_1(T_1 - T_0)\log T_0 - MC_1 \int_{T}^{T_1} \log T\,dT.$$

Si l'on remarque que

$$\int \log T\,dT = T(\log T - 1) + \text{const.},$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \log T\,dT = T_1(\log T_1 - 1) - T_0(\log T_0 - 1),$$

on obtiendra, après des simplifications faciles, pour valeur du

travail effectué,

$$\int_{T_0}^{T_1} p\,dw = m_1 p_1 u_1 - m_0 p_0 u_0 + E[m_0 L_0 - m_1 L_1 - M C_1 (T_1 - T_0)];$$

m_1 est donné par l'équation (73).

M. Clausius, à qui l'on doit les formules précédentes, a effectué le calcul dans le cas où la vapeur d'eau saturée, sèche à la température initiale de 150 degrés, se détend sans variation de chaleur en restant saturée et s'abaisse aux températures successives de 125, 100, 75, 50 et 25 degrés centigrades. Il suffit alors de supposer dans les formules précédentes $m_0 = M$, $T_0 = 150 + 273$ ou $t_0 = 150$ et de donner à t_1 les valeurs précédentes.

M. Clausius a obtenu le tableau suivant, dans lequel w_0 représente le volume de la vapeur à 150 degrés et w_1 le volume total à la température T_1.

$$t_0 = 150^\circ, \frac{m_0}{M} = 1.$$

t_1	$\frac{m_1}{M}$	$\frac{w_1}{w_0}$	$\int_{t_0}^{t_1} p\,dw$
125	0,956	1,88	11 300^{kgm}
100	0,911	3,90	23 200
75	0,866	9,23	35 900
50	0,821	25,7	49 300
25	0,776	88,7	63 700

La dernière colonne contient les valeurs en kilogrammètres du travail effectué par la vapeur, en supposant qu'à la température initiale le poids de vapeur d'eau saturée sèche soit égal à 1 kilogramme.

VI. — Chaleur de la vapeur et chaleur latente interne.

Les expériences de M. Regnault font connaître la chaleur totale λ nécessaire pour transformer 1 kilogramme de liquide à zéro en vapeur saturée ayant la tension p et la température t.

La quantité de chaleur consommée en travail externe dans la vaporisation est

$$Ap(v' - v) = Apu,$$

si l'on désigne par u la différence des volumes $v' - v$ de la vapeur et du liquide.

La chaleur J qui reste dans la vapeur est

$$(75) \qquad J = \lambda - Apu.$$

M. Zeuner appelle cette quantité de chaleur J *la chaleur contenue dans la vapeur*, ou plus simplement, *la chaleur de la vapeur;* elle indique combien l'unité de poids d'une vapeur saturée contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur *à zéro.*

L'unité de poids d'un liquide, en se vaporisant à la température t sous la pression p, qui est la tension de la vapeur saturée à la température t, absorbe la quantité de chaleur L; une portion de cette chaleur Apu est consommée en travail externe, l'autre

$$\rho = L - Apu,$$

reste dans la vapeur.

M. Zeuner appelle cette quantité de chaleur ρ *la chaleur latente interne;* elle indique combien l'unité de poids d'une vapeur saturée contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur *à la même température.*

« J'ai introduit, dit M. Zeuner, dans la théorie de la chaleur,

les deux quantités J et ρ, non pas seulement parce que leur usage simplifie tous les calculs relatifs aux propriétés des vapeurs, mais encore parce qu'elles ont une signification plus générale que les quantités λ et L. La chaleur de la vapeur J et la chaleur latente interne ρ sont toutes les deux *indépendantes* de la manière dont la vaporisation s'est effectuée; tandis qu'en employant la chaleur totale λ et la chaleur de vaporisation L, il faut toujours supposer que la vapeur soit formée *sous une pression constante* (¹). »

Un exemple suffira pour montrer l'usage que l'on peut faire de ces quantités J ou ρ dans l'étude des vapeurs saturées.

Considérons, comme précédemment, un poids μ de liquide à la température t en contact avec un poids m de sa vapeur à la même température, et supposons que la température éprouve un accroissement infiniment petit dT. Un poids dm de liquide se vaporise et absorbe la quantité de chaleur Ldm; la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le liquide est $\mu C_1 dT$, et la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer la vapeur est $m\gamma_1 dT$; la quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire cette transformation est donc (64)

$$dQ = L\,dm + \mu C_1\,dT + m\gamma_1\,dT.$$

La quantité de chaleur fournie au poids μ de liquide à partir de zéro est μq, en désignant par q la quantité de chaleur nécessaire pour élever de zéro à t l'unité de poids de liquide sous une pression variable égale à la pression de la vapeur saturée (p. 104). La chaleur contenue dans la vapeur est mJ; la quantité de chaleur emmagasinée dans le liquide et la vapeur à partir de zéro est donc

$$\mu Q + mJ.$$

(¹) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 263.

La quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire est donc égale à l'accroissement $d(\mu q + mJ)$, qui correspond à l'élévation de température dT, augmentée de la chaleur consommée en travail externe. Or, le travail externe élémentaire est le produit de la pression p par l'accroissement du volume mu ou $pd(mu)$; par suite

$$dQ = d(\mu q + mJ) + Apd(mu).$$

Mais $J = \lambda - Apu = q + L - Apu$; donc en remarquant que $\mu + m$ est constant

$$dQ = (\mu + m)dq + d(mL) - Ad(pmu) + Apd(mu).$$

Développons le calcul en remarquant que p, q et L sont des fonctions de la température

$$dQ = (\mu + m)\frac{dq}{dt}dT + L\,dm + m\frac{dL}{dT}dT - Amu\frac{dp}{dT}dT.$$

Remarquons que $\frac{dq}{dt}$ est la chaleur spécifique C_1 du liquide soumis à une pression constamment égale à celle de la vapeur saturée, et remplaçons u par sa valeur $v' - v$ (55),

$$(77) \quad dQ = (\mu + m)C_1 dT + L\,dm + m\frac{dL}{dT}dT - m\frac{L}{T}dT.$$

En égalant cette valeur de dQ à la première, après simplification évidente, on retrouve la relation (60) qui donne la chaleur spécifique de la vapeur saturée

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

La relation (77) se prête également à l'étude de la détente des vapeurs saturées sans variation de chaleur; dans ce cas, $dQ = 0$, et l'on retrouve ainsi l'équation (68) qui donne la

loi de détente élémentaire d'une vapeur

$$(\mu + m)C_1\,dT + L\,dm + m\frac{dL}{dT}dT - m\frac{L}{T}dT = 0,$$

indépendamment de toute notion relative à la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

Dans le cas particulier d'une vapeur saturée sèche, $\mu = 0$,

$$L\,dm = -\left(C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right)m\,dT.$$

dm est donc de signe contraire par rapport à $C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$; on retrouve ainsi tous les résultats relatifs à la détente élémentaire d'une vapeur saturée sèche (p. 114).

Les considérations précédentes fournissent une seconde solution du problème de la détente des vapeurs saturées et la détermination de la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

VII. — Autre solution du problème de la détente des vapeurs saturées.

L'étude de la détente des vapeurs saturées a une telle importance, qu'il ne semblera peut-être pas inutile de présenter une troisième solution de ce problème.

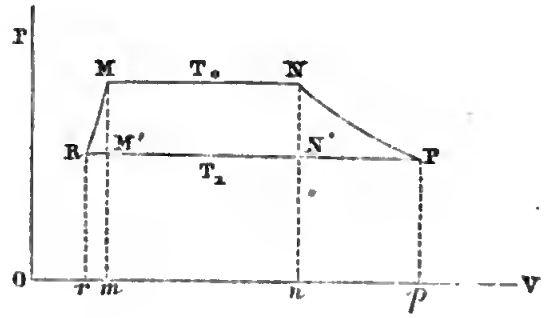
Considérons un poids M de liquide à la température T_0, à la pression p_0, égale à la tension de la vapeur saturée à cette température T_0, et supposons le cycle d'opérations suivant :

1° Le liquide se vaporise partiellement à la température T_0; un poids m_0 de vapeur se forme aux dépens de la chaleur du foyer; le point figuratif décrit une parallèle MN à l'axe des volumes (*fig.* 15).

2° La vapeur se détend sans variation de chaleur, le volume total occupé par le liquide et la vapeur augmente, le point figu-

ratif décrit une ligne adiabatique NP, et au point P la température s'est abaissée de T_0 à T_1; la pression est alors la tension p_1 de la vapeur saturée à cette température T_1.

Fig. 15.



3° On comprime la vapeur sous la pression constante p_1, de manière à ramener toute la vapeur à l'état liquide; le point figuratif décrit une parallèle PR à l'axe des volumes, un poids m_1 de vapeur se condense, la chaleur abandonnée par la vapeur est cédée au réfrigérant.

4° On chauffe le liquide dont le poids est M, de manière à élever la température de T_1 à T_0, sous une pression croissante de p_1 à p_0, la pression étant à chaque instant la pression de la vapeur saturée pour la température que possède le liquide à cet instant; le point figuratif décrit une courbe RM.

Le cycle est fermé, et de plus il est aisé de voir qu'il est réversible. Le théorème de Carnot lui est donc applicable, et en employant la forme adoptée par M. Clausius (34),

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

De M en N, la chaleur cédée par le foyer est $m_0 L_0$, L_0 étant la chaleur de vaporisation à la température T_0, qui reste constante pendant la première transformation.

De N en P, il n'y a pas variation de chaleur.

De P en R, la chaleur cédée au réfrigérant est $m_1 L_1$, L_1 étant la chaleur de vaporisation à la température T_1, qui reste constante pendant la troisième transformation.

De R en M, la température varie; pour une élévation de température dT, la chaleur fournie par le foyer au liquide est $MC_1 dT$, et l'élément correspondant de l'intégrale est $\frac{MC_1 dT}{T}$.

En considérant comme positives les quantités de chaleur fournies par le foyer, et par suite comme négative la quantité de chaleur cédée au réfrigérant,

$$\frac{m_0 L_0}{T_0} - \frac{m_1 L_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_0} \frac{MC_1}{T} dT = 0,$$

ou bien

$$\frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_1} - M \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_1}{T} dT = 0.$$

On retrouve ainsi l'équation (70), qui représente la loi de détente finie d'une vapeur saturée. On en déduit aisément la loi de détente élémentaire (69)

$$d\left(\frac{mL}{T}\right) + \frac{MC_1}{T} dT = 0.$$

En éliminant dm entre l'équation précédente et l'équation (64), qui peut s'écrire *à priori*, on retrouve sans difficulté la valeur de γ_1, c'est-à-dire la relation (60).

On retrouve ainsi, par une méthode directe et synthétique, les résultats obtenus primitivement (p. 119 et suiv.) par une méthode analytique, qui permettait de passer de la loi élémentaire de détente à la loi de détente finie. On a tenu à conserver la méthode d'invention qui a conduit M. Clausius à la valeur de la chaleur spécifique saturée des vapeurs et à la loi si impor-

tante de la détente des vapeurs saturées, qui joue un grand rôle dans l'étude de la machine à vapeur, comme M. Clausius l'a montré [1].

VIII. — Coefficient économique et rendement spécifique des machines a vapeur.

Considérons de nouveau le cycle précédent RMNP (*fig.* 15). Supposons que T_1 soit la température du condenseur, et que T soit la température de la vapeur au sortir de la chaudière et, par suite, la température de la vapeur qui agit en pleine pression à l'intérieur du cylindre, en négligeant toute imperfection de la machine, telle que le refroidissement des parois ou l'inégalité de pression qui peut exister entre le cylindre moteur et la chaudière par suite de la difficulté d'écoulement de la vapeur par la boîte de distribution.

Désignons toujours par p_0 la tension de la vapeur saturée à la température T_0, par p_1 la tension de la vapeur saturée à la température T_1. La base du piston supporte une pression égale à p_0 pendant que la vapeur agit à pleine pression, et une pression variable entre les limites p_0 et p_1 pendant la détente complète qu'éprouve la vapeur lorsqu'elle se refroidit à la température du condenseur. Nous supposerons que l'autre base du piston soit toujours soumise à une *contre-pression* égale à la pression p_1 qui règne dans le condenseur.

Si la machine est dépourvue de condenseur, on peut toujours considérer l'air extérieur comme un condenseur à la température de 100 degrés; p_1 est alors la pression de l'atmosphère.

L'eau, dont le poids est m_0, s'échauffe dans la chaudière et passe de la température T_1 à T_0; le point figuratif décrit une

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire V.

courbe RM, qui diffère extrêmement peu d'une ligne droite sensiblement perpendiculaire à l'axe des volumes.

La vapeur se forme à la température T_0 et agit à pleine pression dans le cylindre moteur. Le point figuratif décrit la droite MN, qui représente l'accroissement de volume éprouvé par le liquide transformé en vapeur saturée à la pression $p_0 = Mm$. Le travail de la vapeur agissant à pleine pression est

$$p_0 \times MN = \text{aire } MNmn.$$

Le travail résistant dû à la contre-pression $p_1 = M'm$ est

$$p_1 \times M'N' = \text{aire } M'N'mn.$$

L'excès de travail moteur sur le travail résistant est donc l'aire MNM'N'.

La vapeur se détend ensuite de T_0 à T_1, le point figuratif décrit la courbe NP, le travail moteur est l'aire $NPnp$, le travail résistant de la contre-pression est l'aire $N'Pnp$; de sorte que l'excès du travail moteur sur le travail résistant est dans la période de détente complète égale à l'aire NN'P.

Le travail disponible de la machine à vapeur est donc l'aire du trapèze curviligne MNPM', qui diffère extrêmement peu de l'aire du trapèze curviligne MNPR. Cette aire est facile à évaluer; la chaleur équivalente au travail disponible de la machine à vapeur est l'excès de la chaleur fournie par le foyer sur la chaleur abandonnée au réfrigérant lorsque le point figuratif décrit le cycle fermé RMNP considéré précédemment.

La chaleur q cédée par le foyer se compose de deux parties : 1° la chaleur nécessaire pour porter le poids m_0 de liquide de T_1 à T_0, $m_1C_1(T_0 - T_1)$, en désignant par C_1 la chaleur spécifique moyenne du liquide entre les températures T_0 et T_1; 2° la chaleur nécessaire pour vaporiser le poids m_0 du liquide à la température T_0,

$$q_0 = m_0C_1(T_0 - T_1) + m_0L_0.$$

Digitized by Google

La chaleur cédée au condenseur q' est la chaleur abandonnée par le poids m_1 de vapeur se condensant à la température T_1,

$$q' = m_1 L_1.$$

D'ailleurs, d'après la loi de détente des vapeurs saturées (73),

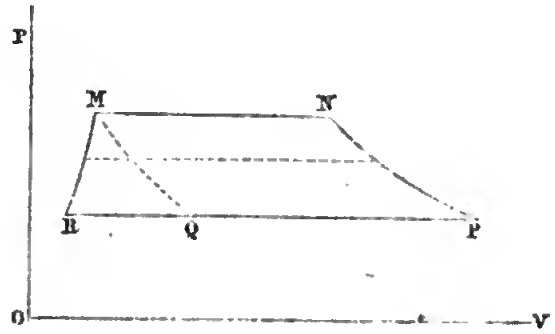
$$m_1 L_1 = m_0 L_0 \frac{T_1}{T_0} - m_0 C_1 T_1 \log \frac{T_1}{T_0}.$$

La chaleur utilisée est $q - q'$, et le coefficient économique de la machine à vapeur à détente complète avec condenseur est

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{L_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) + C_1 \left(T_0 - T_1 + T_1 \log \frac{T_1}{T_0}\right)}{L_0 + C_1 (T_0 - T_1)}.$$

Lorsqu'une machine fonctionne suivant un cycle de Carnot entre les limites de température T_0 et T_1, le coefficient économique maximum a pour valeur $1 - \frac{T_1}{T_0}$; le coefficient économique de la machine à vapeur à détente complète se rapproche d'autant plus de cette valeur maximum, que les températures T_1 et T_0 sont plus voisines, comme il est aisé de le voir, d'après la valeur du coefficient économique.

Fig. 16.



Il est d'ailleurs facile de s'en rendre compte directement. Menons (*fig.* 16) la ligne adiabatique MQ, que suivrait le point

figuratif si la détente avait lieu sans variation de chaleur à partir du point M; la machine à détente complète peut être considérée comme l'ensemble de deux machines définies par les cycles MNPQ et MQR. La première machine fonctionne suivant un cycle de Carnot et possède le coefficient économique maximum; la seconde fonctionne suivant un cycle fermé réversible différent du cycle de Carnot et possède un coefficient économique moindre. Or il est visible sur la figure que, la droite MN restant constante, le cycle complet MNPR diffère d'autant moins du cycle de Carnot que la droite PR est plus voisine de MN, c'est-à-dire que les températures T_0 et T_1 sont plus voisines.

Le coefficient économique de la machine à détente complète entre les limites de température de 150 et de 50 degrés se calcule aisément d'après la formule précédente, en posant

$$T_0 = 273 + 150, \quad T_1 = 273 + 50;$$

on trouve le nombre 0,218.

Le coefficient économique est, d'après le théorème de Carnot,

$$\frac{T_0 - T_1}{T_0} = 0,237.$$

Le rendement spécifique de la machine à vapeur à détente complète entre les limites de température 150 et 50 degrés, est, par conséquent (p. 64),

$$\frac{0,218}{0,237} = 0,91,$$

Le coefficient économique d'une machine à air chaud étudiée précédemment (p. 62) entre les mêmes limites de température est égal à 0,126, et le rendement spécifique de cette machine est

$$\frac{0,126}{0,237} = 0,53.$$

La machine à vapeur présente donc un grand avantage, au

Digitized by Google

point de vue théorique, sur les machines à air chaud des systèmos étudiés précédemment.

A la vérité, on n'utiliso pas dans la pratique la détente complète; d'après le tableau donné par M. Clausius (p. 125), si la détente est complète entre 150 et 50 degrés, le volume de la vapeur à la fin de la détente est égal à 26 fois le volume de la vapeur saturée. Il n'y aurait pas d'ailleurs grand avantage à réaliser la détente complète; à la fin de cette détente, on voit aisément sur la *fig.* 16 que le travail effectué par la détente devient de plus en plus faible pour le même accroissement de volume; il est également facile de s'en rendre compte au moyen du tableau calculé par M. Clausius (p. 125), qui permet d'évaluer la perte de travail due à l'effet d'une détente incomplète.

La valeur du rendement spécifiquo indiquée précédemment pour une machine à vapeur à détente complète s'applique à une machine parfaite; on n'a tenu aucun compto du travail de l'alimentation de la machine, ni des différences de pression qui existent entre la partie du cylindre moteur qui reçoit la vapeur et la chaudière, entre l'autre partie du cylindre moteur et le condenseur, ni des pertes de chaleur dues au refroidissement. On a eu seulement en vue l'application des théories précédentes à la machine à vapeur dans le cas le plus simple, en renvoyant aux ouvrages de MM. Clausius, Zeuner, Hirn, Combes, etc., pour l'étude détaillée de ce genre important de moteurs.

Au point de vue de l'application des théories précédentes, nous examinerons en particulier le rôle de la chemise à vapeur de Watt.

Watt, on ne sait au juste pour quelles raisons, plaçait le cylindre moteur au centre d'un second cylindre, et il faisait circuler la vapeur dans l'intervallo annulaire qui séparait les deux cylindres avant de l'amener aux boîtes de distribution du cylindre moteur.

Digitized by Google

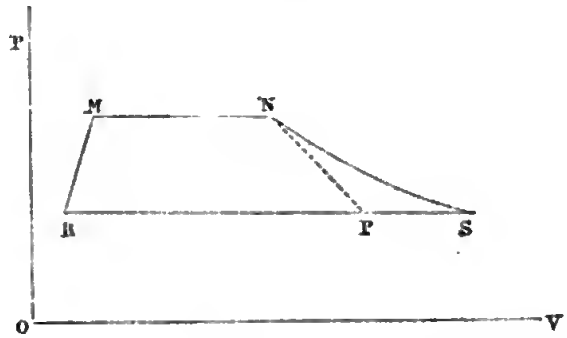
Cette disposition, employée par les constructeurs qui copièrent plus ou moins fidèlement la machine de Watt, devint plus tard l'objet de critiques assez vives. Si l'enveloppe à vapeur, disait-on, est destinée à prévenir le refroidissement des parois du cylindre moteur, il serait beaucoup plus simple d'entourer le cylindre moteur d'une substance isolante, plutôt que de le placer au centre d'une couche de vapeur qui, contenue dans un cylindre de dimensions plus grandes que celles du cylindre moteur, est exposée davantage au refroidissement par une surface beaucoup plus considérable. La chemise à vapeur fut condamnée par plusieurs constructeurs. On devait revenir sur cette manière de voir.

Les expériences de M. Combes et de M. Hirn ont établi d'une façon certaine que, dans des conditions rigoureusement semblables, pour la même dépense de combustible, la chemise de Watt peut augmenter d'un quart l'effet dynamique d'une machine à vapeur. L'utilité de l'enveloppe à vapeur étant bien établie par l'expérience, il y a lieu de chercher l'explication du rôle de cette enveloppe. L'explication qui consiste à supposer que l'enveloppe à vapeur a pour effet de soustraire la paroi du cylindre à l'action de l'air doit être rejetée; on l'a vu tout à l'heure.

M. Clausius a établi (p. 115) cette importante proposition : la vapeur d'eau saturée éprouve par l'effet de la détente une condensation partielle. Il résulte de là que, pour maintenir la vapeur à l'état de saturation pendant la détente, il faut lui fournir de la chaleur. Supposons cette condition remplie; il en résulte un grand avantage au point de vue de la production du travail. A égalité de pression dans l'un et l'autre cas, le volume occupé par la vapeur qui reste saturée est supérieur au volume de la vapeur partiellement condensée, de sorte que la courbe NP de la figure 15 se trouve rejetée à droite de l'axe des pressions en NS (*fig.* 17). Le travail a donc augmenté, mais aussi on a dépensé de la chaleur. Si cette chaleur provenait de la chaleur

perdue du foyer, il y aurait tout avantage; mais si cette chaleur, nécessaire pour maintenir la vapeur du cylindre moteur à l'état de saturation pendant la détente, est empruntée à la vapeur de l'enveloppe, cette chaleur a exigé la dépense d'un surcroît de combustible, et il reste à savoir si l'accroissement de travail est en rapport avec l'accroissement de dépense de la chaleur.

Fig. 17.



Considérons le cycle MNSR (*fig.* 17) et conservons les notations de la page 129.

De R en M, la dépense de chaleur est $m_0 C_1 (T_0 - T_1)$.

De M en N, la dépense de chaleur est $m_0 L_0$.

De N en S, il faut, pour maintenir la vapeur à l'état de saturation, lui fournir la quantité de chaleur

$$m_0 \int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 \, dt,$$

en appelant toujours γ_1 la chaleur spécifique de la vapeur saturée à la température T, donnée par la relation (60).

La dépense totale de chaleur est donc, dans notre hypothèse,

$$q = m_0 C_1 (T_0 - T_1) + m_0 L_0 + m_0 \int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 \, dT.$$

D'après la relation (60)

$$\int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 \, dT = C_1 (T_1 - T_0) + L_1 - L_0 - \int_{T_0}^{T_1} \frac{L}{T} \, dT;$$

par suite,

$$q = m_0 L_1 + m_0 \int_{T_1}^{T_0} \frac{L}{T} dT.$$

La chaleur abandonnée au condenseur dans la transformation SR est

$$q' = m_0 L_1.$$

Le coefficient économique a pour valeur

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{\int_{T_1}^{T_0} \frac{L}{T} dT}{L_1 + \int_{T_1}^{T_0} \frac{L}{T} dT}.$$

La formule empirique de M. Regnault donne L en fonction de t (p. 104); en remplaçant t par T — 273, on obtient immédiatement L en fonction de T; l'intégration est facile. En supposant, comme précédemment, que la détente soit complète entre 150 et 50 degrés, on trouve pour valeur du coefficient économique, dans le cas qui nous occupe, 0,177.

Le coefficient économique de la machine *ordinaire* à détente complète entre les mêmes limites est 0,218. La conclusion évidente, c'est que le rôle avantageux de la chemise à vapeur ne peut s'expliquer en admettant que l'enveloppe de vapeur ait pour effet de maintenir la vapeur du cylindre moteur à l'état de saturation pendant la détente.

D'après M. Combes [1], l'utilité des enveloppes à vapeur consiste à prévenir le refroidissement des parois du cylindre moteur pendant que son intérieur communique avec le condenseur, et à éviter ainsi la liquéfaction partielle de la vapeur à son entrée dans le cylindre, qui serait déterminée par le refroidissement du cylindre.

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 173.

IX. — Fusion.

M. James Thomson est arrivé, en 1849, par des considérations théoriques, à cette conséquence remarquable : *tout accroissement de pression doit produire un abaissement dans la température de congélation de l'eau.* Par des raisonnements analogues à ceux de S. Carnot, il a établi qu'un accroissement de pression d'une atmosphère abaisse le point de fusion de la glace de 0°,0075 C. ([1]). Le raisonnement de M. J. Thomson a été complété, en 1850, par M. Clausius ([2]).

Les raisonnements relatifs à la vaporisation (p. 98) sont directement applicables à la fusion, et si l'on désigne par L la chaleur latente de fusion ou plus simplement la chaleur de fusion, par v le volume spécifique du corps solide, par v' le volume spécifique du liquide, par p la pression sous laquelle la fusion a lieu à la température absolue T, on a, d'après la relation (55),

$$(78) \qquad L = AT(v' - v)\frac{dp}{dt}.$$

Lorsqu'il s'agissait des vapeurs saturées, p était une fonction de t déterminée par l'expérience; le volume spécifique de la vapeur saturée était inconnu. Dans le cas de la fusion, au contraire, le volume spécifique v' du liquide est connu, le rapport $\frac{dp}{dt}$ est inconnu et fourni par la relation précédente.

Ce rapport fait connaître l'accroissement de pression qui cor-

---

([1]) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XVI, p. 575. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV, p. 376.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, p. 168, et *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, note, p. 97.

respond à une variation infiniment petite de la température de fusion ; il est de signe contraire par rapport à $v' - v$. Si le corps solide se dilate en fondant, ce qui est le cas ordinaire, $v' - v$ est positif, et un accroissement de pression a pour effet d'élever la température de fusion. Au contraire, si le corps solide se contracte par la fusion, dans le cas de la glace, par exemple, $v' - v'$ est négatif, et un accroissement de pression a pour effet d'abaisser la température de fusion.

Le résultat théorique énoncé par M. James Thomson a été complétement confirmé par les expériences de M. William Thomson. Dans les deux expériences faites avec le plus de soin, à deux pressions de 8,1 et de 16,8 atmosphères répondirent deux abaissements de 0°,059 et de 0°,129 C. La théorie donne pour ces abaissements de température 0°,061 et 0°,126 (¹).

M. Mousson a montré, en 1858, que l'eau pouvait rester à l'état liquide à la température de — 18° C. sous une pression énorme, que l'auteur estime à 13000 atmosphères (²).

M. Bunsen a déterminé, en 1850, l'influence de la pression sur la température de fusion du blanc de baleine et de la paraffine, qui augmentent de volume en passant de l'état solide à l'état liquide. Les résultats sont conformes à la théorie : ainsi le blanc de baleine fond à 47°,7 C. sous la pression de l'atmosphère et à 50°,9 sous la pression de 156 atmosphères; la paraffine fond à

(¹) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII, p. 103. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 381.

L'abaissement du point de fusion de la glace par l'effet d'un accroissement de pression a suggéré à M. James Thomson une explication de la plasticité apparente de la glace et du *regel* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIV, p. 548, et t. XIX, p. 391; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 344, et t. LX, p. 247).

(²) *Annales de Poggendorff*, t. CV, p. 161. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 252.

Digitized by Google

46°,3 sous la pression de l'atmosphère et à 49°,9 sous la pression de 100 atmosphères [1]. Les expériences de M. Hopkins sur le blanc de baleine, la cire, le soufre et la stéarine ont fourni une nouvelle confirmation de la théorie précédente.

M. Clausius a appliqué, en 1850, au phénomène de la fusion [2] la relation qu'il avait établie dans le cas des vapeurs saturées. Dans ce cas, en désignant par γ_1 la chaleur spécifique de la vapeur saturée à la température t, par C_1 la chaleur spécifique du liquide à la température t supposé maintenu pendant l'échauffement à une pression égale à la tension de la vapeur saturée à la température correspondante, par L la chaleur de vaporisation à la température t, on a (60)

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

La même relation s'applique à la fusion :

L désigne alors la chaleur de fusion;

γ_1 la chaleur spécifique du liquide à la température t, en supposant le liquide maintenu pendant toute la durée de l'échauffement à une pression égale à chaque instant à la pression sous laquelle fond le corps solide à la température correspondante;

C_1 la chaleur spécifique à la température t du corps à l'état solide, en supposant le solide maintenu pendant toute la durée de l'échauffement à une pression égale à chaque instant à la pression sous laquelle ce corps fond à la température correspondante.

Si l'on désigne par γ et C les chaleurs spécifiques du même corps à l'état liquide et à l'état solide, à la température t sous

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, p. 562. Un extrait de ce Mémoire a été inséré par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 383.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, p. 168, et *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire I, note, p. 97.

Digitized by Google

la pression constante p, la formule de M. Clausius (p. 112) donne les relations

$$\gamma_1 = \gamma - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt},$$

$$C_1 = C - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt}.$$

Dans le cas de l'eau à zéro, sous la pression constante de l'atmosphère, $\gamma = 1$, $C = 0,48$; le rapport $\frac{dp}{dt}$ est donné par la relation (78), les rapports $\frac{dv}{dt}$ se rapportent respectivement à l'eau et à la glace à zéro. M. Clausius a trouvé les valeurs suivantes

$$\gamma_1 = 0,95, \quad C_1 = 0,62,$$

et en reportant ces valeurs dans l'équation précédente (79)

$$\frac{dL}{dt} = 0,62 \text{ (1)}.$$

M. Clausius a déduit de la théorie cette conséquence : la chaleur de fusion de la glace diminue par l'effet de la pression; la diminution de la chaleur de fusion de la glace est égale à 0,62 lorsque le point de fusion s'abaisse d'un degré, ce qui suppose une pression supérieure à 100 atmosphères. Cette variation de la chaleur de fusion de la glace, indiquée par la théorie de M. Clausius, est beaucoup trop faible pour que l'expérience permette de la mettre en évidence.

La théorie des deux changements d'état repose sur l'emploi des mêmes formules; mais les données expérimentales sont différentes dans les deux cas.

L'expérience fait connaître, pour les vapeurs saturées, les lois suivant lesquelles la pression de la vapeur et la chaleur de va-

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, Mémoire IX, p. 406.

Digitized by Google

porisation varient avec la température; la théorie permet d'établir les relations qui lient la température au volume spécifique et à la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

L'expérience fait connaître, dans le cas de la fusion, la chaleur de fusion, le volume du liquide et sa chaleur spécifique; la théorie permet d'établir la liaison qui existe entre la pression et le point de fusion, entre la chaleur de fusion et la température de fusion.

X. — Dissociation.

Le phénomène de la dissociation, « l'une des plus grandes acquisitions, non-seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle [1] », a été découvert par M. H. Sainte-Claire Deville. Les importantes recherches de cet éminent chimiste sur la dissociation de certains corps réputés auparavant indécomposables par la chaleur, la vapeur d'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique [2], celles de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux et l'efflorescence des sels, de M. Isambert sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux, de M. Hautefeuille sur l'acide iodhydrique, de M. Gernez sur la transformation des bicarbonates en carbonates neutres dans leur solution, etc., peuvent se résumer de la manière suivante :

Si l'on chauffe de la vapeur d'eau, par exemple, à une température assez élevée, dans un espace limité, une portion de

---

(1) Dumas, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 597.

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation professées devant la Société Chimique*, 1864. — Debray, article *Dissociation*, dans le *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*.

la vapeur se décompose en oxygène et hydrogène, et la décomposition partielle ou *dissociation* s'arrête lorsque le mélange des deux gaz a acquis une tension déterminée, qui est la *tension de dissociation* à cette température. Si l'on élève davantage la température, une nouvelle portion de vapeur se dissocie et la décomposition s'arrête lorsque le mélange des gaz oxygène et hydrogène a acquis une nouvelle tension supérieure à la première et égale à la tension de dissociation à cette nouvelle température. Les phénomènes inverses apparaissent, si l'on refroidit le mélange de vapeur d'eau et de gaz provenant de la dissociation; un abaissement de température entraîne la recomposition d'une partie des gaz et la formation de vapeur d'eau s'arrête lorsque la tension du mélange gazeux est devenue égale à la tension de dissociation qui correspond à la nouvelle température.

La dissociation du carbonate de chaux, si bien étudiée par M. Debray, fournit les mêmes résultats. Le spath d'Islande est chauffé dans le vide successivement aux températures d'ébullition du mercure, du soufre, du cadmium et du zinc, 350, 440, 860 et 1040 degrés. A 350 degrés, la décomposition du spath est nulle; à 440 degrés, elle est insensible; à 860 degrés, la décomposition est très-appréciable; elle s'arrête lorsque l'acide carbonique dégagé acquiert la tension de 85 millimètres; à 1040 degrés, la décomposition est bien plus considérable et ne s'arrête que lorsque la tension de l'acide carbonique est devenue égale à 520 millimètres.

La tension de dissociation du carbonate de chaux est donc égale à 85 millimètres à la température de 860 degrés, à 520 millimètres à la température de 1040 degrés; elle croît avec la température. A chacune de ces températures la tension de dissociation est constante, car si l'on enlève l'acide carbonique formé à l'une de ces températures, une nouvelle quantité de spath se décompose et la tension remonte dans l'appareil à la valeur pri-

mitive. La tension de dissociation est donc indépendante de la quantité de spath décomposée, indépendante de la quantité de chaux qui reste dans l'appareil; M. Debray l'a d'ailleurs vérifié par une expérience directe. Si l'on introduit dans l'appareil de la chaux vive et une quantité d'acide carbonique beaucoup plus faible que celle qui est nécessitée par la saturation de la chaux, on voit, en chauffant le mélange à 860 ou 1040 degrés, la tension du gaz se fixer à 85 ou à 520 millimètres.

Les importantes recherches de M. Isambert sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux (1) ont confirmé la loi de la dissociation d'une manière d'autant plus nette que la dissociation de ces chlorures ammoniacaux s'effectue à une basse température, de sorte qu'il est possible de mesurer d'une manière continue dans une étendue assez considérable de l'échelle thermométrique les tensions de dissociation. Les courbes des tensions de dissociation sont très-régulières et présentent l'aspect des courbes des tensions maxima des vapeurs. La relation qui existe entre la tension de dissociation et la température est assez nette pour que M. Lamy ait songé à mesurer les températures au moyen de la tension de dissociation, en prenant le marbre pour les températures élevées, et les chlorures ammoniacaux pour les basses températures (2).

On est porté à croire, d'après l'ensemble des expériences, que le fait est général pour tous les composés directs, c'est-à-dire résultant de l'union directe de leurs éléments. Du reste, il ne s'agit pas ici de savoir si la loi de décomposition est la même pour tous les composés indirects que pour les composés directs; il s'agit simplement d'appliquer les principes de la Thermodyna-

---

(1) *Thèse* présentée à la faculté des Sciences de Paris, juin 1868, ou *Annales de l'École Normale*, t. V, p. 129.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 347, et t. LXX, p. 393.

mique au cas où la tension de dissociation est une fonction de la température seule.

M. H. Sainte-Claire Deville a signalé le premier l'analogie qui existe entre le phénomène de la dissociation et la formation des vapeurs saturées, et tracé nettement la marche à suivre dans l'étude de la dissociation au point de vue de la thermodynamique.

Les raisonnements relatifs à la vaporisation (p. 98) peuvent se répéter mot pour mot à propos de la dissociation, en remplaçant le liquide par le corps composé, la vapeur par les éléments dissociés, la tension maximum de la vapeur par la tension de dissociation, et ainsi de suite.

Les formules de M. Clausius (55), (60), (61), (63), relatives aux changements d'état, sont donc immédiatement applicables à la dissociation; il suffira de les écrire de nouveau et de définir, dans le cas de la dissociation, les différentes quantités qui figurent dans ces formules [1].

La première de ces relations est

$$(80) \qquad L = AT(v' - v)\frac{dp}{dt},$$

dans laquelle p désigne la tension de dissociation à la température T,

v le volume spécifique du composé à la température T sous la pression p,

v' le volume spécifique des éléments dissociés à la température T sous la pression p; v' est le volume occupé par 1 kilogramme des éléments dissociés dans ces conditions, v' se déduit aisément de la connaissance des volumes spécifiques respectifs des divers éléments et des proportions des éléments dissociés.

---

[1] *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 759.

L *désigne la chaleur de décomposition à la température* T *sous la pression constante* p.

Il est aisé de se représenter ce que l'on doit entendre par cette chaleur de décomposition L. Imaginons 1 kilogramme du corps composé occupant le volume v au fond d'un cylindre fermé par un piston en contact avec le corps et supportant la pression constante p à la température t. Si l'on communique de la chaleur au corps composé à la température constante t, ce corps se dissocie, les éléments dissociés repoussent le piston, et comme le volume occupé par les éléments dissociés peut augmenter indéfiniment, 1 kilogramme du corps composé peut se décomposer entièrement à la température t sous la pression p. L représente la quantité de chaleur reçue par le corps composé à la température t dans ces conditions; le volume passe de la valeur v à la valeur v' que nous supposons supérieure à v.

Inversement, si l'on enlève de la chaleur au corps entièrement décomposé, en maintenant la température t à la pression p constante, les éléments dissociés se combinent en proportions successivement plus considérables et finalement, lorsque le composé est ramené à l'état initial, la chaleur L a été cédée aux corps environnants; L représente donc également la chaleur de combinaison des éléments à la température t sous la pression p.

On a supposé dans ce qui précède que la décomposition était accompagnée d'un accroissement de volume, ce qui est le cas général, mais il est aisé de voir que la définition donnée pour L subsisterait également si la décomposition était accompagnée d'une diminution de volume. La chaleur de décomposition est définie d'ailleurs de la même manière que la chaleur de vaporisation et la chaleur de fusion, et l'on sait que dans ce dernier cas le changement d'état peut avoir lieu avec augmentation ou avec diminution de volume.

La chaleur dégagée dans les actions chimiques est l'une des

données expérimentales les plus précieuses, et sous ce rapport, les recherches de MM. Favre et Silbermann, continuées par M. Favre, et celles de plusieurs autres savants ont enrichi la science d'éléments dont les chimistes apprécient l'importance. Mais, en même temps, la Thermodynamique montre que la chaleur dégagée dans la combinaison de deux corps dépend de la manière dont la combinaison s'est effectuée; de même la chaleur absorbée par la décomposition d'un corps composé dépend du mode de décomposition, du travail extérieur correspondant. Il est par conséquent indispensable, dans les recherches de thermochimie, de tenir compte, au point de vue de l'évaluation de la chaleur dégagée et des applications que l'on peut faire des nombres fournis par l'expérience, des conditions dans lesquelles s'opère la combinaison ou la décomposition.

La chaleur de décomposition L, définie précédemment, a une valeur parfaitement déterminée; pour chaque corps composé, L est une fonction de la température.

La seconde des relations citées précédemment est

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T}. \tag{81}$$

C_1 représente la chaleur spécifique du corps composé, en supposant que pendant l'échauffement le corps soit soumis à une pression variable égale à chaque instant à la tension de dissociation qui correspond à la température du corps.

γ_1 représente la chaleur spécifique du mélange formé par les éléments dissociés, en supposant que pendant l'échauffement le mélange soit soumis à une pression variable égale à chaque instant à la tension de dissociation qui correspond à la température du mélange. La valeur de γ_1 peut se déduire des chaleurs spécifiques des éléments mesurées dans les mêmes conditions et des proportions relatives des éléments dissociés dans 1 kilogramme de leur mélange. Si l'on désigne par m et n les poids de deux

éléments dissociés qui entrent dans 1 kilogramme du corps composé, par γ_2 et γ_3 les chaleurs spécifiques des éléments mesurées dans les mêmes conditions,

$$\gamma_1 = m\gamma_2 + n\gamma_3.$$

Les valeurs C_1, γ_2, γ_3 peuvent se déduire, comme l'a montré M. Clausius, des valeurs mesurées à la pression constante p. Si l'on désigne par C, γ', γ'' les chaleurs spécifiques du corps composé et de ses éléments à la température t lorsque l'échauffement a lieu sous la pression constante p, on a, d'après (61) et (63),

$$(82) \qquad C_1 = C' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt},$$

$$(83) \qquad \gamma_2 = \gamma' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt},$$

$$(84) \qquad \gamma_3 = \gamma'' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt};$$

$\frac{dv}{dt}$ est le coefficient relatif à chacun de ces trois corps sous la pression constante p.

Les relations (80) et (81) sont générales; voyons quelles indications elles peuvent fournir et examinons d'abord la première de ces relations.

Si L est positif, c'est-à-dire si la décomposition d'un corps composé en ses éléments correspond à une absorption de chaleur ou la combinaison des éléments à un dégagement de chaleur, si, de plus, $v' - v$ est positif, c'est-à-dire si la décomposition est accompagnée d'une augmentation de volume, ce qui est le cas ordinaire, $\frac{dp}{dt}$ est positif, *la tension de dissociation croît avec la température*, résultat conforme à l'expérience.

Ainsi le théorème de Carnot nous montre que si la tension de dissociation est une fonction de la température seule, cette tension croît avec la température, lorsque la décomposi-

tion est accompagnée d'un accroissement de volume et que le composé résulte de la combinaison des éléments avec dégagement de chaleur, ce qui est le cas ordinaire des composés directs.

De plus la relation considérée montre la possibilité d'arriver par l'étude de la dissociation à la connaissance de la chaleur de décomposition, ou, ce qui est la même chose, de la chaleur de combinaison à une température déterminée t. Trois éléments, $\frac{dp}{dt}$, v', v, sont alors nécessaires.

Le premier de ces éléments $\frac{dp}{dt}$ peut s'obtenir aisément; l'expérience peut fournir une table des tensions de dissociation aux diverses températures, analogue à la table des tensions maxima des vapeurs. Cette table fournira la valeur de p à la température t et par suite la valeur de $\frac{dp}{dt}$ relative à la même température.

L'expérience peut fournir également les volumes v' et v occupés par 1 kilogramme des éléments ou par le corps composé à la température t sous la pression p.

La détermination de la chaleur dégagée dans une réaction chimique par l'union de deux corps se trouve donc ramenée, au moyen du théorème de Carnot, à la construction de la table des tensions de dissociation et à la mesure des densités du corps composé et de ses éléments.

Dans le cas particulier où les éléments se dégagent à l'état de gaz, v est négligeable devant v'; si l'on peut assimiler sans grande erreur les gaz dissociés à des gaz parfaits, au moins comme première approximation, l'expression de v' est alors très-simple. Désignons en effet par v_1 et v_2 les volumes occupés par 1 kilogramme de chacun des gaz à la température t sous la pression p, par m et n les poids de deux gaz qui entrent dans 1 kilogramme

du composé

$$v' = mv_1 + nv_2.$$

Si l'on appelle d et d' les densités des deux gaz par rapport à l'air, les volumes v_1 et v_2 évalués en mètres cubes sont respectivement

$$v_1 = \frac{1}{1,2932 \times d} \frac{10333}{p} (1 + \alpha t),$$

$$v_2 = \frac{1}{1,2932 \times d'} \frac{10333}{p} (1 + \alpha t),$$

en désignant par p la tension de dissociation en kilogrammes. En passant à la notation des températures absolues

$$1 + \alpha t = \alpha T,$$

$$v' = \frac{10333}{1,2932} \left(\frac{m}{d} + \frac{n}{d'}\right) \frac{\alpha T}{p},$$

et, par suite,

$$(85) \qquad L = A \frac{10333\alpha}{1,2932} \left(\frac{m}{d} + \frac{n}{d'}\right) \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dt}.$$

Dans ce cas, la table des tensions de dissociation permettra de déterminer L; il en serait évidemment de même dans le cas où l'un des éléments dissociés serait gazeux, l'autre solide, comme cela a lieu pour le carbonate de chaux; le volume de la chaux est alors négligeable devant celui de l'acide carbonique. Les variations de L dues aux changements de température dépendent alors uniquement de la quantité

$$\frac{T^2}{p} \frac{dp}{dt},$$

que la table des tensions de dissociation fait connaître.

La seconde relation (81) pourra fournir la valeur de $\frac{dL}{dT}$ lors-

que l'on connaîtra L, C_1, γ_1, mais jusqu'à présent les données expérimentales font défaut dans un sujet aussi neuf.

MM. Troost et Hautefeuille ont montré récemment [1] que le paracyanogène soumis à l'action de la chaleur en vase clos se transforme partiellement en cyanogène et que cette transformation partielle s'arrête lorsque la pression du cyanogène atteint une valeur déterminée qui dépend de la température, et que ces savants ont appelée *tension de transformation*.

Ce mode de transformation isomérique est tout à fait analogue au phénomène de la dissociation, et les relations précédentes sont immédiatement applicables.

Dans la relation générale

$$(86) \qquad L = AT(v' - v)\frac{dp}{dt},$$

p représente la *tension de transformation* à la température t,
v le volume spécifique du paracyanogène à la température t sous la pression p,
v' le volume spécifique du cyanogène dans les mêmes conditions,
L la *chaleur de transformation* du paracyanogène en cyanogène à la température t, lorsque la transformation s'accomplit à cette température sous la pression p égale à la tension de transformation.

La différence des volumes $v' - v$ est positive; si donc L est positif, $\frac{dp}{dt}$ doit être également positif, *la tension de transformation croît avec la température*; c'est le résultat indiqué par MM. Troost et Hautefeuille.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 795.

NOTE I.

SUR LE COEFFICIENT ÉCONOMIQUE.

Lorsqu'une machine fonctionne suivant un cycle de Carnot, entre les limites de température T et T', il existe entre la chaleur Q puisée au foyer et la chaleur Q' cédée au réfrigérant la relation (32),

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0;$$

le coefficient économique de la machine est

$$\frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T}.$$

Lorsqu'une machine fonctionne suivant un cycle limité d'une part par deux lignes isothermiques AA', BB' (p. 54, *fig.* 9), et d'autre part par deux lignes AB, A'B', telles que la quantité de chaleur cédée par le corps à l'extérieur dans l'une de ces transformations soit égale à la quantité de chaleur cédée au corps par les corps environnants dans la transformation correspondante, on a encore la relation

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0,$$

et si l'on donne, dans cette machine, le nom de *coefficient économique* au rapport $\frac{Q - Q'}{Q}$, on peut dire que le coefficient

économique de cette machine est égal au coefficient économique maximum réalisé dans le cycle de Carnot.

Mais cette définition *particulière* du coefficient économique n'est pas d'accord avec la définition *générale* de ce coefficient (p. 52). Si l'on désigne par Q_1 la chaleur puisée au foyer pour produire la transformation A'B' par exemple, par Q_2 la chaleur cédée au réfrigérant dans la transformation inverse BA, le coefficient économique, d'après la définition générale, a pour valeur

$$\frac{Q + Q_1 - Q' - Q_2}{Q + Q_1}.$$

Dans le cas particulier où les deux transformations A'B', AB exigent la même quantité de chaleur

$$Q_1 = Q_2,$$

le coefficient économique, d'après la définition générale, est

$$\frac{Q - Q'}{Q + Q_1};$$

il est, par conséquent, inférieur à

$$\frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T},$$

c'est-à-dire au coefficient économique maximum, qui correspond au cycle de Carnot. De sorte que si l'on adopte la définition *générale* du coefficient économique, de manière à faire disparaître la confusion, il faut observer que, dans ce genre de machines, le coefficient économique est *inférieur* au coefficient économique maximum donné par le théorème de Carnot. Je dois cette remarque fort juste à M. Bourget, qui a bien voulu me la communiquer au moment où je terminais la correction des épreuves de ce volume.

NOTE II.

SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE PAR LA DISSOLUTION DES GAZ DANS LES LIQUIDES.

Les recherches de MM. W. Thomson et Kirchhoff sur l'énergie intérieure d'un corps ont permis d'aborder indirectement l'étude de la chaleur dégagée par la dissolution d'un gaz dans un liquide : cette question peut recevoir une solution directe.

D'après la loi de Henry et de Dalton, un volume liquide u, en contact à la température absolue T avec un gaz sous la pression p, tient en dissolution un volume αu de ce gaz mesuré sous cette pression p, en désignant par α le coefficient de solubilité du gaz dans le liquide à la température T. Si l'on représente par v le volume du gaz non dissous, la masse gazeuse, tant en dissolution qu'à l'état d'atmosphère libre au-dessus du liquide, occupe le volume $v + \alpha u$ à la température T et sous la pression p, de sorte que, si l'on désigne par μ une constante propre à cette masse gazeuse, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac donnent la relation

$$\frac{p(v + \alpha u)}{T} = \mu.$$

Si le volume du gaz non dissous v éprouve un accroissement infiniment petit dv par suite d'une diminution de pression, la température restant constante, le volume liquide u n'éprouve pas de variation sensible; la quantité de chaleur nécessaire pour

produire cette transformation élémentaire réversible peut se représenter par $l\,dv$; le coefficient l a pour valeur, d'après le théorème de Carnot,

$$l = \mathrm{AT}\,\frac{dp}{dt}.$$

A désigne l'équivalent calorifique du travail, dp l'accroissement de pression relatif à un accroissement de température $d\mathrm{T}$ sous le volume constant $v + u$ occupé par la dissolution et le gaz non dissous.

La valeur de $\frac{dp}{dt}$ se déduit de la première relation en remarquant que, le volume $v + u$ devant demeurer constant, $dv = -du$,

$$\frac{dp}{d\mathrm{T}} = \frac{\mu}{v + \alpha u} - \frac{\mu\mathrm{T}}{(v + \alpha u)^2}\left[u\,\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}} + (\alpha - 1)\,\frac{du}{d\mathrm{T}}\right].$$

Si l'on désigne par δ le cofficient vrai de dilatation du liquide à la température T, $\delta = \frac{1}{u}\,\frac{du}{d\mathrm{T}}$, et si l'on pose, pour abréger,

$$m = -\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}} - (\alpha - 1)\,\delta,$$

on obtient aisément

$$l\,dv = \mathrm{A}p\,dv + \mathrm{A}mu\mu\mathrm{T}^2\,\frac{dv}{(v + \alpha u)^2}.$$

Le premier terme représente la chaleur consommée par le travail extérieur pendant l'expansion élémentaire du gaz ; par suite, le second terme représente la chaleur $d\mathrm{Q}$ consommée par le travail interne lorsque le gaz se sépare partiellement du dissolvant pendant l'expansion élémentaire du gaz, sans que la température varie.

Lorsque le gaz non dissous passe du volume v au volume v_1, et de la pression p à la pression p_1, la température restant con-

Digitized by Google

stante,

$$\int_v^{v_1} l\,dv = A\int_v^{v_1} p\,dv + A\,m\,u\,\mu\,T^2\int_v^{v_1}\frac{dv}{(v+\alpha u)^2}.$$

Un calcul simple donne finalement

$$\int_v^{v_1} l\,dv = A\,\mu\,T\log\text{nép.}\left(\frac{p}{p_1}\right) + A\,m\,u\,T(p-p_1).$$

Telle est l'expression de la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à la dissolution et au gaz non dissous pour amener la pression de la valeur p à la valeur inférieure p_1, en maintenant la température constante; cette quantité de chaleur est égale à la chaleur dégagée dans l'opération inverse, qui consisterait à faire croître la pression du gaz non dissous de p_1 à p, en maintenant également la température constante. L'analogie de ce phénomène avec ceux de la vaporisation ou de la fusion est évidente, et si l'on emploie des expressions semblables à celles qui servent à désigner les quantités de chaleur consommées par les changements d'état, la quantité de chaleur considérée précédemment représentera la *chaleur latente de dissolution* du gaz dans le liquide. Les deux termes qui la composent représentent, le premier, la *chaleur latente externe de dissolution*, et le second, la *chaleur latente interne de dissolution*.

Il est aisé de reconnaître, au moyen d'une transformation facile de calcul, que la valeur trouvée précédemment pour la chaleur interne dégagée par le fait de la dissolution d'un gaz dans un liquide se confond avec l'expression obtenue par M. Kirchhoff [1], en supposant que la dissolution du gaz s'effectue sous pression constante, si l'on admet que le liquide dissolvant amené à l'état de vapeur raréfiée, offrant tous les caractères d'un gaz

---

[1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, par E. Verdet, publiée par MM. Prudhon et Violle, t. I, p. 319.

parfait, occupe un volume considérable par rapport à celui du gaz dissous. L'expression de la chaleur interne de dissolution donne lieu à plusieurs remarques.

Si l'on rapporte la chaleur de dissolution à l'unité de poids de gaz dissous, la chaleur externe de dissolution dépend de la pression sous laquelle la dissolution s'est opérée; la chaleur interne de dissolution, au contraire, est une *fonction de la température seule.*

En effet, les masses de gaz en dissolution sous les pressions p_1 et p occupent le même volume αu sous ces pressions respectives; le gaz qui s'est dissous lorsque la pression a varié de p_1 à p occupe donc le volume αu sous la pression $p - p_1$, et par suite le volume $\alpha u(p - p_1)$ sous une pression égale à l'unité de poids. Si l'on suppose le poids du gaz dissous égal à l'unité, en désignant par ϖ le poids de l'unité de volume du gaz à la température T, sous une pression égale à l'unité,

$$\alpha u(p - p_1) = \frac{1}{\varpi}.$$

La chaleur interne de dissolution $\mathrm{A}mu\mathrm{T}(p - p_1)$, rapportée à l'unité de poids du gaz dissous est, d'après la relation précédente,

$$\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{A}m\mathrm{T}}{\alpha\varpi}.$$

Les trois quantités m, α, ϖ sont des fonctions de la température seule. *A une même température, la chaleur interne de dissolution est donc indépendante de la pression sous laquelle s'opère la dissolution et du volume du dissolvant.*

Si l'on néglige la dilatation du liquide, qui est en général très-faible, la quantité m se réduit à $-\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}}$,

$$\mathrm{Q} = -\frac{\mathrm{AT}}{\varpi}\,\frac{1}{\alpha}\,\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}}.$$

Par conséquent, *lorsque la chaleur interne de dissolution d'un gaz est positive, le coefficient de solubilité de ce gaz décroît lorsque la température s'élève,* ce qui est le cas ordinaire. La variation qu'éprouve le coefficient de solubilité d'un gaz par l'effet des changements de température se trouve ainsi liée à la chaleur interne dégagée lorsque le gaz se dissout à température constante.

Une masse de gaz occupant l'unité de volume sous une pression égale à l'unité a pour poids ϖ; la chaleur interne dégagée par la dissolution de cette masse de gaz est

$$Q\varpi = -AT\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}.$$

On déduit de là cette proposition : *Lorsque des volumes égaux de différents gaz rapportés à la même pression se dissolvent à la même température, les chaleurs internes de dissolution sont proportionnelles aux dérivées, par rapport à la température, des logarithmes népériens des coefficients de solubilité de ces divers gaz.* (*Voir* les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXIII, p. 616.)

FIN.

8 GIU 1872

CC5 706058

TABLE DES MATIÈRES.

PRÉFACE..... v

CHAPITRE PREMIER.

PRÉLIMINAIRES.

I. Équivalent mécanique de la chaleur..... 1
II. Travail externe et travail interne..... 3
III. Expression générale de la quantité de chaleur relative à une transformation élémentaire..... 6
IV. Relations entre les six coefficients l, c, C, h, λ, k et $\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt}, \frac{dv}{dp}$. 8
V. Relation entre les trois coefficients $\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt}, \frac{dv}{dp}$..... 9
VI. Données expérimentales relatives à ces coefficients..... 11
VII. Chaleur interne..... 17

CHAPITRE II.

GAZ PARFAITS.

I. Travail intérieur dans les gaz..... 22
II. Chaleur de dilatation des gaz parfaits..... 25
III. Détente des gaz parfaits sans variation de chaleur..... 27
IV. Vitesse du son dans les gaz parfaits..... 29

V. Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur déduite par M. J.-R. Mayer des propriétés des gaz..... 33

CHAPITRE III.

THÉORÈME DE CARNOT.

I. Représentation graphique du travail externe..... 35
II. Lignes isothermiques..... 37
III. Lignes adiabatiques..... 37
IV. Cycle de Carnot..... 38
V. Théorème de Carnot..... 41
VI. Démonstration du théorème de Carnot par M. Clausius... 42
VII. Conséquences du théorème de Carnot..... 42
VIII. Extension du théorème de Carnot aux cycles fermés réversibles..... 46
IX. Cycles non réversibles..... 49
X. Coefficient économique et rendement spécifique des machines à feu..... 52

CHAPITRE IV.

APPLICATION DU THÉORÈME DE CARNOT AUX CHANGEMENTS DE VOLUME.

I. Expression générale de la chaleur de dilatation l et des cinq coefficients c, C, h, λ, k..... 68
II. Chaleur de dilatation des gaz..... 72
III. Chaleur spécifique des gaz sous volume constant..... 73
IV. Détente élémentaire des gaz sans variation de chaleur..... 74
V. Vitesse du son dans les gaz..... 77
VI. Détente élémentaire des vapeurs surchauffées..... 78
VII. Chaleur de dilatation des liquides..... 87
VIII. Chaleur spécifique des liquides sous volume constant..... 87
IX. Effets thermiques produits par la compression des liquides. 88
X. Vitesse du son dans les liquides..... 90
XI. Effets thermiques produits par la traction des solides..... 91

Digitized by Google